

JOSÉ CARLOS BIANCHI

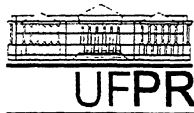
**ANÁLISE DO EFEITO DA ÁREA ANÓDICA NA DISTRIBUIÇÃO
DE SOBREPOTENCIAIS EM REATORES ELETROQUÍMICOS
DE LEITO FLUIDIZADO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia,
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em
Engenharia (PIPE), Área de Concentração:
Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de
Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2002



RELATÓRIO DE DEFESA DE MESTRADO

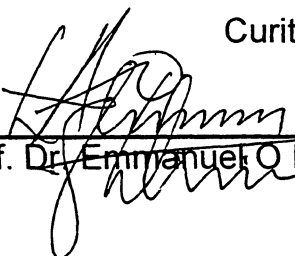
Aos dezesseis dias do mês de agosto de 2002, na sala de Seminários do PIPE nas Usinas Piloto Bloco A - Centro Politécnico-UFPR, foi instalada pelo Prof. David Alexander Mitchell, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a trigésima quinta dissertação de Mestrado área de concentração: Engenharia e Ciência de Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes.

A banca examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Marcelo Risso Errera (UFPR), Emmanuel O.Ehirim (CEFET-PR) e Maria José Jerônimo de Santana Ponte (UFPR) e Haroldo de Araújo Ponte (UFPR).

Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) Candidato(a) **José Carlos Bianchi** a fazer a apresentação de sua dissertação de mestrado intitulada “Análise da influência da área anódica na distribuição de sobrepotencial em reatores eletroquímicos de leito fluidizado”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof.Dr.Emmanuel O Ehirim, Nota: B, Prof.Dr.Marcelo Risso Errera, Nota: B, Profa.Dra.Maria Jose J de Santana Ponte Nota: B. A média obtida: B, resulta na Aprovado do candidato, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 16 de agosto de 2002.


Prof. Dr. Emmanuel O Ehirim


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte


Prof. Dr. Marcelo Risso Errera


Profa. Dra. Maria Jose J de Santana Ponte

Para Leonardo e Sandra, meus bens mais preciosos.

AGRADECIMENTOS

Ao escrever uma nota de agradecimentos muito extensa pode-se cometer alguma indelicadeza em não mencionar pessoas que contribuíram para a sua conclusão. Deste modo citarei apenas as pessoas que contribuíram de forma direta na conclusão deste humilde trabalho.

Gostaria previamente de agradecer a todos aqueles que contribuíram de forma indireta, quer seja na forma de um comentário, crítica ou sugestão sobre o conteúdo do presente trabalho.

Inicialmente agradeço à minha mãe, Sra. JANIRA DA SILVA BIANCHI por ter me proporcionado as condições necessárias para a conclusão dos meus estudos, e pelos incentivos nos momentos de maior dificuldade durante todos estes anos.

Agradecimento especial à minha esposa Sandra Eliza Taborda Bianchi, por ter agüentado com firmeza os meus ataques de mal humor quando as coisas não davam certo, e certamente a minha sogra Sra. Olga Schünemann Taborda por ter tão carinhosamente cuidado do meu filho Leonardo.

Agradeço, ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela paciência e objetividade nas observações, além da ajuda para analisar dados, muitas vezes difíceis de serem observados por um orientado. Sou eternamente grato.

Agradeço à Prof^a. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte, pela colaboração, pelas discussões e críticas muito úteis na elaboração deste trabalho.

Agradeço ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em engenharia (PIPE) pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Departamento de Química e Biologia do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR) por, ter disponibilizado o Potenciostato-Galvanostato para as análises Voltamétricas e o Espectrofotômetro para as análises de concentração, em especial ao prof. Dr. João Batista Floriano pela ajuda no desenvolvimento das análises e discussões sobre os temas aqui abordados .

Agradeço também a todos os colegas professores do Departamento de Química e Biologia do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), por terem tão prontamente me substituído na tarefa de ensinar, quando por motivos relacionados ao

trabalho aqui exposto, não pude comparecer as aulas. Agradecimento especial ao prof. ~~Nestor Moraes~~, chefe deste departamento, por permitir a utilização dos equipamentos

Agradeço ao Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilização de espaço físico, em especial ao Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto, pela concessão do espaço físico e dos equipamentos das Usinas Piloto de Tecnologia Química.

Agradeço aos colegas, de mestrado e iniciação científica, do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná, ao técnico químico Paulo Bruno Kraft por preparar as soluções e reagentes utilizados e em especial ao colega de pós-graduação Douglas, pela leitura do manuscrito deste trabalho e por me indicar os pontos pouco esclarecidos.

Agradeço a todos que leram esta dissertação, pelos comentários e sugestões e pela correção dos erros lingüísticos.

A todos MUITO OBRIGADO!

José Carlos Bianchi

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1 - INTRODUÇÃO	2
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	2
1.2 - OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO.....	3
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS.....	5
2.2 - EFLUENTES GALVÂNICOS E A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA.....	5
2.3 - FONTES DE EFLUENTES POLUIDORES.....	7
2.3.1 - ORIGEM DOS EFLUENTES ELETROQUÍMICOS.....	8
2.3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS EFLUENTES POLUIDORES.....	8
2.3.3 - LODO GERADO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES GALVÂNICOS.....	10
2.4 - TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS OU INORGÂNICOS.....	12
2.5 - CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS.....	13
2.5.1 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE.....	13
2.5.2 - POTENCIAL DE ELETRODO E SOBREPOTENCIAL.....	15
2.5.3 - DENSIDADE DE CORRENTE.....	16
2.5.4 - FATORES DE PRODUTIVIDADE.....	17

2.5.4.1 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO C).....	18
2.5.4.2 - EXIGÊNCIAS ENERGÉTICAS E VOLTAGEM DE CÉLULA.....	20
2.5.4.3 - CONTROLE DE TEMPERATURA.....	24
2.5.4.4 - CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS E TRANSPORTE DE MASSA.....	25
2.6 - TRANSPORTE DE MASSA.....	25
2.6.1 - TRANSPORTE DE MASSA.....	25
2.6.2 - TRANSPORTE DE MASSA EM REATORES ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS.....	27
3 - REATORES ELETROQUÍMICOS.....	31
3.1 - A CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	31
3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS.....	32
3.3 - PROJETO DE UM REATOR.....	34
3.4 - ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO.....	36
3.5 - DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL E TAXA DE REAÇÃO.....	36
3.6 - EVOLUÇÃO DO ESTUDO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DOS REATORES DE LEITO FLUIDIZADO.....	41
4 - MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	45
4.1 - MATERIAIS.....	45
4.1.1 - EQUIPAMENTOS.....	47
4.1.2 - REATOR ELETROQUÍMICO.....	47
4.1.3 - MEIO PARTICULADO E ELETROLITO.....	48
4.1.4 - SONDA E ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	48
4.2 - MÉTODOS.....	50
4.2.1 - CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS	50
4.2.2 - OBTENÇÃO DOS POTENCIAIS.....	51
4.2.3 - CONTROLE DA TEMPERATURA.....	55
4.2.4 - OBTENÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE CORRENTE.....	55
5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	59
5.1 - ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO SOBREPOTENCIAL NO INTERIOR DO LEITO.....	59
5.2 - ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE.....	64

5.2.1 - ANÁLISE DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO.....	72
5.3 - ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO REATOR EM RELAÇÃO AO CONSUMO DE ENERGIA.....	73
5.4 - ANÁLISE DO RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO (ρ_{et}) DO REATOR.....	75
6 - CONCLUSÕES.....	78
6.1 - DISTRIBUIÇÃO DO SOBREPOTENCIAL.....	78
6.2 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE.....	78
6.3 - CONSUMO ENERGÉTICO.....	78
6.4 - RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO.....	79
7 - SUGESTÕES.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - GRÁFICO DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOBRE UM ELETRODO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE I (A) EM FUNÇÃO DO SOBREPOTENCIAL (mV).....	16
FIGURA 2.2 - COMPONENTES DE POTENCIAL UMA CÉLULA ELETROLÍTICA TÍPICA. EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DOS ELETRODOS.....	23
FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASSA DO SEIO DA SOLUÇÃO ATÉ A SUPERFÍCIE DO ELETRODO.....	25
FIGURA 3.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM REATOR DE PLACAS PARALELAS SEPARADAS POR UMA MEMBRANA.....	35
FIGURA 3.2 - CONFIGURAÇÕES ESQUEMÁTICAS DE ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO	37
FIGURA 4.1 - FOTOGRAFIA DO CONJUNTO REATOR TUBULAÇÕES.....	46
FIGURA 4.2.....	47
FIGURA 4.3 - REPRESENTAÇÃO DA SONDA E DO ELETRODO DE REFERÊNCIA UTILIZADOS	49
FIGURA 4.4 - ELETRODO C (LIGA Pb/Sb (2%)).....	51
FIGURA 4.5 - PADRÕES DE POTENCIAL COM O TEMPO.....	54
FIGURA 4.6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ALÍQUOTAS DE COBRE RETIRADAS.	56
FIGURA 5.1 - SOBREPOTENCIAL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO ALIMENTADOR CATÓDICO À SUPERFÍCIE DO LEITO DE PARTÍCULAS. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO T = 25°C,	

EXPANSÃO DO LEITO DE 40%, VAZÃO DO ELETRÓLITO DE 8,1 μ /min, CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO EM COBRE DE 1,5 g/L ACIDIFICADO COM H_2SO_4 0,1 mol/L.	60
FIGURA 5.2 - CURVA DE POLARIZAÇÃO DA LIGA DE PB/SB E DO COBRE. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CONC. COBRE 1,5 g/L, CONC. DO H_2SO_4 0,1 MOL/L, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 mV/S, ELETRODOS POLIDOS COM LIXA GRAMATURA 600.	62
FIGURA 5.3 - GRÁFICOS DE SOBREPOTENCIAL PARA UMA MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE.	63
FIGURA 5.4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÍONS COBRE COM O TEMPO.....	65
FIGURA 5.5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA UMA MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE E ÁREAS ANÓDICAS DIFERENTES. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR T = 25°C, EXPANSÃO DO LEITO DE 40%, VAZÃO DO ELETRÓLITO DE 8,1 μ /MIN, CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO EM COBRE DE 1,5 g/L ACIDIFICADO COM H_2SO_4 0,1 mol/L.....	66
FIGURA 5.6 - TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA OS DOIS ELETRODO ESTUDADOS.	67
FIGURA 5.7 - TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA A MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE APLICADA AO LEITO.....	68
FIGURA 5.8 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE CONTRA O TEMPO PARA OS ELETRODOS B E C UTILIZANDO AS CONDIÇÕES DE CORRENTE DE 1,2 A 2,4 A e 3,6 A.	70
FIGURA 5.9 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE COM O TEMPO PARA OS ELETRODOS B E C PARA OS DIFERENTES VALORES DE CORRENTE APLICADA AO ELETRODO.	71
FIGURA 5.10 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS COBRE UTILIZANDO-SE O ELETRODO C PARA A CONDIÇÃO DE CORRENTE DE 3,6 A.....	72
FIGURA 5.11 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA EFICIÊNCIA DE CORRENTE UTILIZANDO-SE O ELETRODO C PARA A CONDIÇÃO DE CORRENTE DE 3,6 A	73
FIGURA 5.12 - CONSUMO DE ENERGIA VERSUS TEMPO PARA OS ELETRODO B E C SOB AS CONDIÇÕES DE CORRENTE DE 1,2 A, 2,4 A E 3,6 A	74
FIGURA 5.13 - RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO PARA O REATOR UTILIZADO.....	76

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 - LIMITE MÁXIMOS ADMISSÍVEIS PARA A PRESENÇA DE ALGUNS ÍONS METÁLICOS.....	7
TABELA 2.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS TONS METÁLICOS PRESENTES EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS.	9
TABELA 4.1 - ÁREAS GEOMÉTRICA PARA OS TRÊS ELETRODOS	

UTILIZADOS.	50
TABELA 4.2 - CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA VERIFICAR A ESTABILIDADE DO POTENCIAL DE EQUILÍBRIO ENTRE A PONTEIRA DA Sonda E A SOLUÇÃO DE CuSO_4 UTILIZADA.	52
TABELA 4.3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA VERIFICAR A ESTABILIDADE DO POTENCIAL DE EQUILÍBRIO ENTRE A PONTEIRA DA Sonda E A SOLUÇÃO DE CuSO_4 (0,024 mol/L) COM A INCLUSÃO DE ESFERAS DE VIDRO NO LUGAR DO LEITO DE PARTÍCULAS DE COBRE.	53
TABELA 4.4 - CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO.	56

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	
A	Área geométrica da superfície,	m^2
A, B	Parâmetros de ajuste de uma regressão linear	adimensional
a	área superficial específica do reator	m^2
a_j	atividade de uma espécie eletroativa j	$mol.L^{-1}$
$C_{i(\infty)}$	Concentração da espécie i no seio a solução	$mol.L^{-1}$
$C_{i(x=0)}$	Concentração da espécie i na superfície do eletrodo	$mol.L^{-1}$
d	Densidade,	$kg.m^{-3}$
$d\phi$	Variação de potencial,	Volt
E^0	Potencial de redução padrão	Volt
E_e	Potencial de equilíbrio	Volt
E_e^A	Potencial de equilíbrio anódico	Volt
E_e^C	Potencial de equilíbrio catódico	Volt
E	Potencial medido num determinado instante	Volt
F	Constante de Faraday,	$96485 C.mol^{-1}$
I	Corrente,	A
i	Densidade de corrente,	$A.m^{-2}$
i_{lim}	Densidade de corrente limite de deposição,	$A.m^{-2}$
i_T	Densidade de corrente total,	$A.m^{-2}$
k_m	coeficiente de transporte de massa	$m.s^{-1}$
M	Massa molar,	$gmol^{-1}$
n	Número de elétrons utilizados na reação	adimensional
t	Tempo,	s
R_Ω	Resistência	(ohm)
R	constante dos gases	$(J.K^{-1}.mol^{-1})$
V	Volume	m^3
z	carga de íon em sinais unitários de carga eletrônica	Adimensional
z_i	carga no íon j em sinais unitários de carga eletrônica	Adimensional

SÍMBOLOS GREGOS

ϕ_m	Potencial elétrico Absoluto da superfície do metal	Volt
ϕ_s	Potencial elétrico Absoluto da solução eletrolítica	Volt
η	sobrepotencial ($E - E_e$)	Volt
η_a	sobrepotencial anódico	Volt

η_c	sobrepotencial catódico	Volt
ν_j	coeficiente estequiométrico do íon j na reação considerada	adimensional
μ_i	mobilidade da espécie i na solução	$\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$
v	velocidade do fluxo de eletrólito	ms^{-1}
ρ_{ET}	Rendimento Espaço Tempo	$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$

RESUMO

Este trabalho analisou a influência da área superficial anódica na distribuição de sobrepotencial no interior de um leito particulado, num reator eletroquímico de leito fluidizado (RELF). Foram usados três ânodos de liga Pb/Sb(2%) com área superficial diferentes, para uma melhor compreensão da influência da área anódica no aumento da área de reação favorável do reator, que é obtida com uma maior penetração do campo elétrico no interior do leito particulado, aumentando a área de reação de interesse. A densidade de corrente, concentração do íon recuperado, concentração de ácido sulfúrico, expansão do leito e distância entre eletrodos foram mantidos constantes durante todos os experimentos. A solução utilizada foi de sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), com 1500 ppm em íons cobre, com 0,1 mol/L de ácido sulfúrico dissolvido, pH 1. O Leito particulado, era formado por partículas de cobre de 1,0 mm de diâmetro, utilizado como cátodo e eletrodos de liga Pb/Sb (2%) usados como ânodos. Analisou-se a Eficiência de Corrente (EC) para cada condição de corrente e área anódica aplicada, Consumo de Energia (CE) do reator e Rendimento Espaço Tempo (ρ_{ET}), que é um parâmetro importante no dimensionamento de reatores. Foi observado que a maior área anódica propicia uma melhor Eficiência de Corrente, aumento no Consumo de Energia do reator e aumentou o Rendimento Espaço Tempo. Conclui-se que o aumento da área anódica provoca considerável aumento na área de reação favorável pelo aumento da penetração do campo elétrico no interior do leito particulado.

Palavras-chaves: Reatores Eletroquímicos, Tratamento de Efluentes, Eletrodos Fluidizados.

ABSTRACT

This work analyzes the influence of the superficial anodic area in the overpotential distribution inside of a particulate bed. It were used three anodes of Pb/Sb(2%) alloy with different superficial area, in order to get a better understanding of the influence of the anodic area in the electric field penetration of the Fluidized Bed zone. The current density, concentration of the recovered ion, sulfuric acid concentration, the bed expansion and the distance between electrodes were maintained constant during all the experiments. The used solution was copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), with 1500 ppm of copper ions in sulfuric acid, 0,1 mol/L, pH 1. A particulate bed with copper particles of 1,0 mm diameter was used as a cathode, and electrodes of Pb/Sb (2%) alloy as the anodes. The Current Efficiency (EC) was analyzed for each current condition and anodic area applied, Energy Consumption (CE) of the reactor and Space Time Yield (ρ_{ET}), which is an important parameter in the scale up of reactors. It was observed that the increase of anodic area leads to a better Current Efficiency, increase in the Consumption of Energy of the reactor and it increased the Space Time Yield. It is concluded that the increase of the anodic area leads to an increase in the penetration of the electric field inside the particulate bed.

Key-words: Electrochemical Reactors. Effluent Treatment. Fluidized Bed Electrodes

CAPÍTULO 1

“Toda caminhada inicia-se com um passo”

Provérbio Chinês

1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo descreverá brevemente os principais motivos que levaram a realização deste trabalho bem como descrever seus objetivos.

1.1 - MOTIVAÇÃO

O tratamento de efluentes gerados nas indústrias de galvanoplastia é uma necessidade que a legislação brasileira impõe (CONAMA 20).

A necessidade do tratamento destes efluentes se faz necessária pois, a maioria dos íons metálicos (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , CN^{1-} , etc...) presentes nestes efluentes causa sérios danos a vida, haja visto que tais íons são extremamente reativos com substâncias orgânicas presentes no metabolismo celular de seres humanos e animais aquáticos, como peixes, algas e protozoários. Quando estes íons supracitados não interferem diretamente no tênue ciclo biológico de bactérias ou protozoários podem causar efeitos diretos na cadeia alimentar dos animais que deles se alimentam.

Os processos atuais de tratamento destes efluentes simplesmente atenuam o impacto nocivo direto ao ambiente aquático, uma vez que a legislação brasileira impede que tais efluentes sejam despejados *in natura* nos cursos de água. O tratamento destes efluentes gera grandes quantidades de resíduos sólidos que deverão ser acondicionados em recipientes adequados e então deverão ser descartados em aterros sanitários ou industriais.

O interesse em diminuir ou eliminar tais resíduos sólidos é que motivou a utilização de reatores eletroquímicos de leito fluidizado para tratar efluentes de indústrias galvanicas.

Os primeiros trabalhos sobre o uso de reatores de leito fluidizados datam do final da década de 60 HIDDLESTON e DOUGLAS (1968), LEGOFF et al (1969) e de lá para cá muitos problemas foram aparecendo no que se refere ao comportamento de certas variáveis de operação, o que leva o sistema a apresentar regiões de redissolução de metal, geração de produtos secundários, baixa eficiência de corrente, ânodos dimensionalmente instáveis, etc.

Devido a estes problemas os reatores eletroquímicos de leito fluidizado ainda não podem ser utilizados em escala economicamente viável para a remoção de grande parte dos íons metálicos presentes em efluentes. Entretanto um dos princi-

país interesses dos reatores eletroquímicos de leito fluidizado é que não geram resíduos sólidos e o íon metálico reduzido no processo pode ser novamente reaproveitado quer seja na forma de pó metálico ou como metal reduzido.

1.2 - OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO

O objetivo desta dissertação é medir e analisar a distribuição do sobrepotencial no interior de um reator eletroquímico de leito fluidizado utilizando-se de três ânodos com áreas geométricas diferentes e de três condições de corrente elétrica aplicado ao leito para cada condição de área anódica. A fim de verificar se a distribuição do sobrepotencial no interior do leito foi favorável às reações de redução num segundo momento procedeu-se a análise da eficiência de corrente. Obteve-se a variação de concentração de íons cobre em cada condição de corrente para cada ânodo; a partir da variação de concentração tem-se a massa de cobre depositada para cada intervalo de tempo estudado e então calculou-se a Eficiência de Corrente para o processo, baseando-se na lei de Faraday.

Também foi analisado o comportamento do reator em relação ao seu Consumo Energético, bem como seu comportamento no que se refere ao Rendimento Espaço Tempo, que é um parâmetro importante para se projetar e melhorar futuros reatores eletroquímicos de leito fluidizado.

Um maior aprofundamento nos efeitos destes parâmetros no comportamento do reator pode auxiliar na busca de um melhor rendimento na operação destes equipamentos bem como torná-los mais aplicáveis em todos os setores em que se faça necessário tratar efluentes nos quais estejam presentes certos íons metálicos como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc... . Outro fator de interesse é que a recuperação destes efluentes na forma metálica possa ser reintroduzida na cadeia produtiva.

CAPÍTULO 2

“Se um homem começar (um experimento) com certezas, terminará em dúvidas; mas caso contente-se em começar com dúvidas terminará em certezas”

Francis Bacon (filósofo britânico) (1561-1626)

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo é apresentar os conceitos básicos utilizados nos processos eletroquímicos industriais.

2.1 - PROCESSOS ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS

São muitas as aplicações da eletroquímica na indústria e envolvem vários processos tais como:

- a eletrossíntese orgânica e inorgânica;
- o processamento e o acabamento de metais (obtenção de alumínio, magnésio e cobre, cobreação, niquelação, cromação);
- as baterias e células de combustível;
- tratamento de água e efluentes industriais.

Neste trabalho procurou-se fundamentalmente, descrever apenas um destes processos, ou seja tratamento de efluentes oriundos dos processos industriais galvânicos, portanto, não serão descritos os demais processos industriais citados no parágrafo anterior.

2.2 - EFLUENTES GALVÂNICOS E A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

Os processos de eletrodeposição de íons metálicos sobre superfície de outros materiais geram efluentes, que quando descartados inadequadamente, agredem o meio ambiente. Os cátions/ânions freqüentemente encontrados são: zinco/sulfato, cobre/cianeto, níquel/cloreto, chumbo/fosfato.

A quantidade máxima tolerável destes íons que poderão estar presentes no efluente antes de serem descartados em corpos receptores é regulamentada pelas resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (**CONAMA 20/86**) e seus artigos que dispõe ***“sobre classes das águas nacionais e os limites toleráveis de despejos de substâncias potencialmente prejudiciais”*** e seus respectivos corpos receptores.

A referida resolução dispõe também sobre os usos predominantes das águas, para os quais foi estabelecido um programa de controle para que os padrões de qualidade dessas classes fossem obedecidos, tomando como efeito as definições de águas doces, águas salobras e águas salinas. Essas, por sua vez, são subdivididas em Classe Especial juntamente com mais 8 classes (1 a 8):

- Classes 1, 2, 3, 5 e 7: essas classes toleram óleos e graxas, contudo, dentro de um limite virtualmente ausente;
- Classes 4, 6 e 8: essas classes toleram óleos e graxas com iridicências;
- Classe Especial: esta classe é destinada ao abastecimento doméstico sem prévio ou simples tratamento e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, não sendo, portanto, permitido lançamentos de águas residuais domésticas e industriais nesse meio, mesmo previamente tratados;

A seguir estão listadas as seguintes delimitações constantes na Resolução Conama R-F-20/86:

- *pH: o pH para lançamento de despejos industriais deve estar entre 5 e 9;*
- *Temperatura: a temperatura dos despejos industriais deve estar inferior a 40°C, sendo que a elevação da temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C;*
- *Lançamento de Materiais Sedimentáveis: para o lançamento de materiais sedimentáveis, como os minerais em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação do corpo seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;*
- *Regime de Lançamentos: o regime de lançamentos deve observar a vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor;*
- *Lançamento de Óleos e Graxas: o lançamento de resíduos de óleos e graxas minerais devem observar o limite de até 20 mg/l, e os óleos e gorduras animais, os limites de até 50 mg/l;*

- **Materiais Flutuantes:** a presença de material flutuante, inclusive espumas, deve ser virtualmente ausente.

Virtualmente ausente: Considera-se virtualmente ausente a ausência de teores potenciais.

A tabela 2.1 mostra o limite máximo permitido para os íons presentes para alguns íons metálicos, normalmente encontrados em efluentes galvânicos.

TABELA 2.1 - LIMITE MÁXIMOS ADMISSÍVEIS PARA A PRESENÇA DE ALGUNS ÍONS METÁLICOS.

Substância	Limites Máximos (mg/l)
Cádmio total	0,2
Cromo hexavalente	0,5
Cromo trivalente	2,0
Cianeto	0,2
Cobre	1,0
Chumbo	0,5
Estanho	4,0
Zinco	5,0
Níquel	2,0
Prata	0.1

FONTE: artigo 21 resolução CONAMA 20/86

2.3 - FONTES DE EFLUENTES POLUIDORES

Os efluentes oriundos de processos galvânicos normalmente consistem nas águas de lavagem de peças que sofrem tratamento de superfície, e das soluções de deposição exauridas.

As águas de lavagem contém grande quantidade de cátions e ânions que podem variar de acordo com o tipo de tratamento de superfície aplicada, formato das peças, quantidade de peças por ganchas, tempo de escorrimento, viscosidade da solução e tensão superficial.

As soluções de deposição são utilizadas para o tratamento de superfície de metais (ou polímeros), quer seja para finalidades estéticas (niquelação, cobreação e cromatização, etc.) ou aplicações industriais (anodização, fosfatização, eletroerosão, etc...). Estes processos requerem grandes quantidades de soluções de íons metálicos e reativos químicos.

2.3.1 - ORIGEM DOS EFLUENTES ELETROQUÍMICOS

Os principais efluentes gerados em processos de tratamento de superfície, possuem como principais fontes poluidoras :

- banhos químicos e eletroquímicos → São efluentes provenientes de despejos de sais concentrados, descartados após a verificação da perda de eficiência dos sais, contaminações orgânicas ou quando torna-se inviável a reposição de produtos químicos que melhorariam a sua eficiência.
- águas de lavagem → São efluentes provenientes das águas de lavagem que diluem os contaminantes removidos da superfície das peças cuja superfície foi tratada. Também são considerados como diluentes os despejos resultantes da lavagem de piso, pois eventualmente ocorrem respingos dos banhos quando as peças são transferidas de local.
- produtos auxiliares → São efluentes provenientes de produtos que auxiliam o processo de eletrodeposição tais como desengraxantes, decapantes, passivadores, complexantes, etc.,
- óleos solúveis ou não, para cortes ou revestimento de peças.

Como regra geral, tais efluentes possuem os extremos ácido e alcalino de pH e por isso devem ser neutralizados e dependendo do efluente ser previamente corrigido seu pH antes de ser tratado.

2.3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS EFLUENTES POLUIDORES.

Os compostos poluentes mais comuns gerados em processos galvânicos são originados a partir de:

Banhos Concentrados Exauridos ⇒ Descartes periódicos dos diversos banhos de eletrodeposição já exauridos tais como : desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes, complexantes, etc.

Águas Menos Contaminadas ⇒ Estes poluentes são provenientes de águas de lavagem oriundas de etapas posteriores às operações nos banhos concentrados.

Existem outras fontes geradoras destes compostos poluentes: armazenamento de reativos, transferência e manuseio destes, descarte de resíduos laboratoriais, descarte de recipientes de reativos químicos.

Os banhos de Galvanoplastia são, por natureza do próprio processo, líquidos nos quais os reativos estão dissolvidos, e portanto, sendo necessário o tratamento por diversos processos (neutralização, precipitação, oxidação e redução).

Esta classificação procura mostrar apenas o potencial poluente de uma empresa de tratamento de superfície, uma vez que identificando o íon metálico presente no processo pode-se verificar o tratamento ideal para cada caso. A tabela 2.2 mostra o tipo de íon metálico gerado em alguns processos industriais como Galvanização, Fosfatização e Anodização.

TABELA 2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM PROCESSOS ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS.

Processo Industrial	Íon Metálico Gerado
Galvanização	Cr^{6+} , Cr^{3+} , CN^- , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+}
Fosfatização	Fosfatos, Fe^{2+} , Zn^{2+} , CN^- , Cr^{3+}
Anodização	Al^{3+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , F^-

FONTE: Revista Saneamento Ambiental – nº 54 – Novembro/Dezembro de 1998

De acordo com a tabela 2.2 pode-se separar os efluentes de processos Galvânicos em várias classes:

A) EFLUENTES CRÔMICOS - São banhos de eletrodeposição de sais de cromo, como abrillantadores e passivadores e suas águas de lavagem.

B) EFLUENTES CIANÍDRICOS - São banhos de eletrodeposição de sais contendo o íon cianeto (CN^-) tais como sais de cianeto alcalino de cobre, de zinco, cádmio, prata, ouro e certas soluções desengraxantes e sua águas de lavagem.

C) EFLUENTES GERAIS ÁCIDOS - São formados por soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem.

D) EFLUENTES GERAIS ALCALINOS - São formados por desengraxantes químicos por imersão e desengraxantes eletrolíticos e suas respectivas águas de lavagem.

No que se refere aos processos de Fosfatização e Anodização a classificação é basicamente a mesma, variando apenas o tipo de íon presente.

2.3.3 - LODO GERADO NO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES GALVÂNICOS

Segundo a NBR 10004-RESÍDUOS SÓLIDOS da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que trata da “classificação de resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes resíduos possam ter manuseio e destinação adequados”, pode-se classificar a grande maioria dos resíduos Galvânicos como resíduos classe 1 por possuírem características tais como Corrosividade, Reatividade e Toxicidade. A seguir faz-se uma breve descrição destas propriedades no que se refere aos resíduos originados em processos Galvânicos, sendo a referida norma muito mais abrangente:

A) CORROSIVIDADE → Um resíduo é considerado corrosivo se uma amostra representativa dele obtida segundo (NBR 10007), apresentar uma das seguintes características:

- Ser aquosa e apresentar e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou igual a 12,5
- Ser líquido e corroer o aço (SAE 1020) a uma razão maior que 6,35 mm ao ano, sob determinadas condições.

B) REATIVIDADE → Um resíduo é considerado reativo se uma amostra representativa dele obtida segundo (NBR 10007), apresentar a seguinte propriedade:

- Possuir em sua constituição ânions cianeto ou sulfeto, que possa, por reação, liberar gases, vapores ou fumos tóxicos em quantidade suficiente para pôr em risco a saúde humana ou ao meio ambiente.

C) TOXICIDADE → Um resíduo é considerado tóxico se uma amostra representativa dele obtida segundo (NBR 10007), apresentar a seguinte propriedade:

- Possuir uma ou mais substâncias constituintes em uma listagem que a norma estabelece. Este item refere-se a certas características que os resíduos possuem tais a “extensão em que o constituinte, ou qualquer produto tóxico de sua degradação, é capaz de bioacumulação nos ecossistemas”.

Normalmente os efluentes galvânicos são previamente tratados de tal forma a formarem resíduos sólidos (ver item 2.4). Estes resíduos são normalmente designa-

dos como lodos e atingem valores extremos de pH quando não são submetidos a prévia neutralização. Devem ser dispostos em local apropriado, aterros sanitários ou industriais ou dependendo de sua toxicidade incinerado ou reaproveitado de tal forma a evitar sua incorporação ao meio ambiente.

A geração de lodos em indústrias galvânicas é uma atividade de certa forma dispendiosa, haja visto, que há a necessidade de uma série de etapas a serem cumpridas até a sua destinação final, além de que mesmo após dispostos em local apropriado, ser um passivo da empresa. Dentre estas etapas inclui-se o acondicionamento para o transporte e disposição, levando-se em conta nesta etapa o teor de umidade sendo que este item possui um impacto financeiro muito grande no custo de disposição final do resíduo, pois geralmente a empresa paga por quilograma de lodo depositado nos aterros.

A retirada de umidade do lodo é realizada por meio de filtros prensa e adensadores de lodo, entre outros. Todos estes processos de tratamento de lodo requerem grandes áreas físicas dentro das empresas e por causa disso algumas empresas necessitam operar com equipamentos mais compactos, o que torna o processo muitas vezes demorado e, conseqüentemente, gerando certos acúmulos de efluentes líquidos e resíduos sólidos.

Por isso, para dar a destinação final a qualquer produto é necessário classificar e identificar o resíduo gerado para que se possa utilizar o procedimento de tratamento adequado além de:

1) Avaliação Econômica do Resíduo - Muitos resíduos podem ter um destino mais nobre do que aterros sanitários, uma vez que o resíduo pode ser reciclável bastando para isso verificar se existe alguma tecnologia disponível para a recuperação de algum de seus componentes.

2) Destinação Final Adequada - Separar resíduos que podem ser reciclados e resíduos que não podem ser reciclados. Para os que não podem ser reciclados existem destinações específicas que a legislação exige (CONAMA R-F 20):

- Incineração Convencional
- Aterro Químico

Como verificado anteriormente, os processos de tratamento de efluentes de galvânicas geram resíduos sólidos que deverão ser acondicionados em locais apropriados para não causar danos ao meio ambiente e também causar danos ao organismo humano e animal.

2.4. - TRATAMENTO DE EFLUENTES ORGÂNICOS OU INORGÂNICOS

Convencionalmente as tecnologias utilizadas para tratar soluções concentradas de efluentes orgânicos ou inorgânicos incluem neutralização, precipitação, oxidação e redução.

NEUTRALIZAÇÃO : Este método tradicional pode ser usado para efluentes ácidos e pode ser realizado pela adição de soda cáustica, barrilha ou algum efluente alcalino.

PRECIPITAÇÃO : Este procedimento normalmente é utilizado para a remoção de metais pesados a partir de soluções pela precipitação destes metais na forma de hidróxidos insolúveis ou sulfetos. Obviamente a eficiência deste processo esta relacionada com a solubilidade dos produtos formados, das condições de pH da solução e qualidade da água. Normalmente um pH na faixa entre 8,5 e 11 é o melhor para o tratamento destes efluentes. Este procedimento de recuperação normalmente diminui a concentração do íon metálico para até $1,0 \text{ g.dm}^{-3}$ e em muitos casos para $0,1 \text{ g.dm}^{-3}$ [PLETCHER (1992)]. A remoção por precipitação destes efluentes é acompanhada de um depósito sólido que deve ser secado em filtros prensa e acondicionados em locais apropriados dependendo de sua natureza, sendo este, um dos grandes problemas deste procedimento por que gera custos para a indústria. Outro problema relacionado é a presença de agentes complexantes como compostos com o íon amônio, cianetos ou ácido etileno diamino tetraacético (EDTA), usados em banhos eletroquímicos que podem afetar de maneira considerável o rendimento do processo de precipitação de alguns hidróxidos.

Como será descrito no próximo capítulo os reatores eletroquímicos são uma alternativa para recuperar metais de soluções aquosas oriundas de efluentes galvânicos por que não geram resíduos perigosos e tornam-se um meio de agregar valor econômico a um produto que é o próprio íon metálico presente nas soluções, além

de lançar a água utilizado no processo previamente tratado a um corpo receptor qualquer, respeitando a legislação vigente.

2.5 - CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS

Para um perfeito funcionamento de um processo eletroquímico industrial, algumas características de operação devem ser levadas em consideração. A seguir serão abordadas algumas destas características.

2.5.1 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE (EC)

Para os processos industriais a medida da corrente elétrica que circula entre os eletrodos é uma medida da taxa de transformações químicas que estão ocorrendo em sua superfície. A corrente elétrica que atravessa um circuito, está relacionada a magnitude de transformações químicas que ocorrem em cada um dos eletrodos e pode ser obtida da seguinte equação:

$$q = \int_0^t I dt \quad (2.1)$$

onde:

q = quantidade de carga envolvida no processo (Coulombs);

I = corrente aplicada pela fonte (A);

t = intervalo de tempo (segundo).

Utilizando-se da reação (2.1) pode-se dizer que a quantidade de material depositado (em gramas) é obtido a partir das leis de Faraday da eletrólise:

$$m_{dep} = \frac{M.q}{n.F} = \frac{M.I.t}{n.F} \quad (2.2)$$

onde :

M = massa molar da espécie reativa, (g.mol⁻¹)

q = carga elétrica consumida no processo (Coulombs)

F = constante de Faraday (96.485 C.mol⁻¹)

n = número de elétrons transferidos na reação;

I = corrente aplicada pela fonte (A);

t = tempo (s).

Da equação 2.2, a quantidade de material depositado ou dissolvido nos eletrodos é diretamente proporcional a corrente aplicada a cada eletrodo. Infelizmente na grande maioria das vezes as reações eletroquímicas que ocorrem nos eletrodos não são apenas as reações desejáveis e, portanto, a corrente aplicada aos eletrodos também é utilizada para gerar reações secundárias. Tal fato leva ao conceito de Eficiência de Corrente, EC, que é um critério muito importante para medir a performance do sistema eletroquímico.

A Eficiência de Corrente (EC) mostra o rendimento do processo e é definido como:

$$EC = \frac{q_{\text{reação desejada}}}{q_{\text{total}}} \quad (2.3)$$

A Eficiência de Corrente (EC) é obtida a partir de dados experimentais, ou seja da quantidade de reagente consumido ou produto formado (m_{dep}) em relação a quantidade teórica de produto formado (m) utilizando-se a equação 2.4:

$$EC = \frac{m_{\text{dep}}}{m} \quad (2.4)$$

Substituindo a equação 2.2 em 2.4

$$EC = \frac{m_{\text{dep}} \cdot n \cdot F}{M \cdot q} \quad (2.5)$$

que é a relação entre a eficiência de corrente e a carga elétrica utilizada no processo.

Por outro lado, a corrente elétrica total que flui por um eletrodo durante um processo eletroquímico é a soma de todas as correntes elétricas utilizada em cada reação particular, ou seja:

$$I_T = \sum_j I_j \quad (2.6)$$

Como a corrente utilizada numa reação eletroquímica indica a taxa com que esta reação ocorre, a Eficiência de Corrente pode ser expressa em termos da corrente utilizada pela reação desejada:

$$EC = \frac{I_j}{I_T} \quad (2.7)$$

2.5.2 - POTENCIAL DE ELETRODO E SOBREPOTENCIAL

O valor do potencial num processo eletroquímico pode ser relacionada a energia livre global para a reação eletroquímica especificada através da equação:

$$\Delta G = -n.F.E_{\text{cel}}^{\circ} = -n.F.(E_{\text{cátodo}}^{\circ} - E_{\text{ânodo}}^{\circ}) \quad (2.8)$$

onde:

ΔG = energia livre de Gibbs eletroquímica (J.mol^{-1});

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday (96500 C.mol^{-1});

E_{cel}° = potencial de equilíbrio da célula;

$E_{\text{cátodo}}^{\circ}$ = Potencial de equilíbrio no cátodo;

$E_{\text{ânodo}}^{\circ}$ = Potencial de equilíbrio no ânodo.

A equação 2.8 é uma relação termodinâmica que mostra como se desenvolve o processo de redução e oxidação na superfície do eletrodo e indica se o processo considerado é termodinamicamente favorável (processo espontâneo, $\Delta G < 0$) ou termodinamicamente desfavorável (processo não espontâneo, $\Delta G > 0$). Consequentemente, ao se tratar um processo eletroquímico em bases em termodinâmica, pode-se notar que as reações químicas em cada eletrodo ocorrerão quando estes forem interconectados por um circuito elétrico externo e consequentemente um destes fenômenos ocorrerá : (1) se a reação global da célula possuir uma variação

se aplicar uma voltagem maior que o potencial de equilíbrio da célula para produzir uma reação química não espontânea.

A diferença entre o potencial aplicado ($E \neq 0$) e o potencial de equilíbrio ($E = 0$) da célula é definido como sobrepotencial η ver equação 3.2 .

A relação entre sobrepotencial e distribuição de corrente são de importância fundamentais para se escolher o melhor tipo de reator para cada operação industrial.

2.5.3 - DENSIDADE DE CORRENTE

Nas aplicações industriais é fato corrente normalizar as taxas de reação eletroquímica com relação a densidade de corrente segundo a equação:

$$i = \frac{I}{A} \quad (2.9)$$

onde

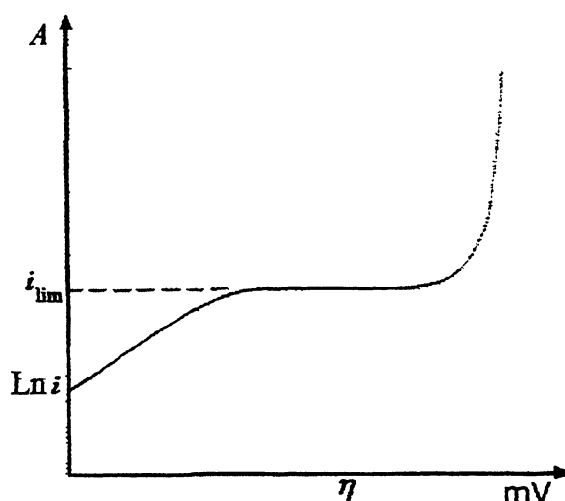
i = densidade de corrente ($A \cdot m^{-2}$);

I = corrente aplicada pela fonte (A);

A = área do eletrodo (m^2).

Como a densidade de corrente de uma reação eletroquímica está relacionada com o sobrepotencial, para reações simples a densidade de corrente aumenta com o aumento do sobrepotencial e uma relação entre o logaritmo da densidade de corrente contra o sobrepotencial é denominado de curva de polarização ver figura 2.1. [BARD (1980)]

FIGURA 2.1 - GRÁFICO DE POLARIZAÇÃO ANÓDICA SOBRE UM ELETRODO PARA A DENSIDADE DE CORRENTE i (A) EM FUNÇÃO DO SOBREPOTENCIAL (mV).



Na figura 2.1 pode-se verificar que a densidade de corrente esta relacionada de forma exponencial com o sobrepotencial. Para baixos valores de densidade de corrente as reações são controladas por ativação. Isto significa que todo íon presente na superfície do eletrodo sofre reação. Também costuma-se definir isto como um processo controlado por transferência de carga. Este comportamento ocorre em baixos sobrepotenciais, quando a reação aproxima-se do equilíbrio.

Quando a quantidade de íons presentes na superfície do eletrodo é menor que a quantidade de carga contida no eletrodo é necessário haver um deslocamento dos íons que estão próximos ao eletrodo, até a superfície do eletrodo para que ocorram novas reações, embora na prática a carga excedente do eletrodo é utilizada para reações secundárias não desejáveis. Neste caso o processo é controlado por transporte de massa e em altos sobrepotenciais onde o transporte de massa dos reagentes influencia o comportamento da reação e reações secundárias possivelmente ocorrerão. Neste caso mesmo aumentando-se o sobrepotencial do eletrodo não se verifica mudanças perceptíveis na densidade de corrente (condição de i_{lim}). O transporte de massa nos reatores eletroquímicos será abordado no item 2.6.1.

2.5.4 - FATORES DE PRODUTIVIDADE

Os fatores que a seguir serão enumerados estão diretamente relacionados a produtividade de um reator eletroquímico e estão relacionados de maneira significativa ao projeto de um reator:

- produtividade;
- exigências energéticas e voltagem de célula;
- controle de temperatura.

Dentro do reator ocorrerão duas reações eletroquímicas principais e distintas, em dois locais diferentes e isto pode ou não ser uma característica vantajosa ao reator. Normalmente a reação eletroquímica no eletrodo auxiliar pode:

- auxiliar o fluxo de elétrons;
- ser uma fonte de reagente para a reação que ocorrerá no eletrodo de trabalho;
- ser a responsável pela geração de um produto secundário para o reator;

- ser uma causa de degradação de reagente ou produto e dessa forma causar perdas de rendimento e seletividade do processo.

2.5.4.1 - CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (C)

A Capacidade de Produção (C) está diretamente relacionada a densidade de corrente aplicada ao reator e é expressa pela equação 2.10:

$$C = \frac{i.EC.M}{n.F} \quad (2.10)$$

onde:

C = capacidade de produção ($\text{g.mol}^{-2}.\text{s}^{-1}$);

i = densidade de corrente (A.m^{-2});

EC = eficiência de corrente (adimensional)

M = massa molar (g.mol^{-1});

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}).

A capacidade de produção é mais convenientemente expressa em termos da capacidade volumétrica do reator, isto é, para um dado reator deverá possuir uma certa área de eletrodo, contendo um determinado volume de eletrólito, esta relação entre área de eletrodo e volume de eletrólito é denominada área superficial específica, *a*, e desta forma a capacidade de produção pode ser expressa em termos volumétricos [KREYSA (1975)]. A partir da relação entre estas variáveis obtém-se o Rendimento Espaço Tempo que aqui será tratado por ρ_{ET} em unidade de $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. [PLETCHER e WALSH (1990)].

De uma maneira mais simplificada pode-se afirmar que o ρ_{ET} expressa a massa de produto por unidade de tempo que pode ser obtida em uma célula eletroquímica com um determinado volume, de acordo com a equação:

$$\rho_{ET} = \frac{a.i.EC.M}{n.F} \quad (2.11)$$

onde:

ρ_{ET} = rendimento espaço tempo;

a = área superficial específica (m^{-1});

i = densidade de corrente ($A.m^{-2}$);

EC = eficiência de corrente (adimensional)

M = massa molar ($g.mol^{-1}$);

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$).

A partir da equação 2.11, pode-se notar que o ρ_{ET} é proporcional a densidade de corrente útil da reação de interesse, $j.(EC)$, e da área superficial específica, a . Quando uma célula opera sob condições de transporte de massa sem que ocorram reações paralelas indesejáveis a eficiência de corrente torna-se igual a 1 e a equação 2.11 pode ser simplificada para:

$$\rho'_{ET} = \frac{a.i_{lim}.M}{n.F} \quad (2.12)$$

onde:

ρ'_{ET} = rendimento espaço tempo para condição de i_{lim} ;

a = área superficial específica (m^{-1});

i = densidade de corrente ($A.m^{-2}$);

EC = eficiência de corrente (adimensional)

M = massa molar ($g.mol^{-1}$);

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$).

para um reator operando sob condições de corrente limite, $i_{lim} = n.F.K_m.C_\infty$ e a equação 2.12 pode ser rearranjada para:

$$\rho'_{ET} = ak_m C_\infty .M \quad (2.13)$$

onde

ρ'_{ET} = rendimento espaço tempo para condição de i_{lim} ;

a = área superficial específica (m^{-1});

k_m = coeficiente de transporte de massa ($m.s^{-1}$).

C_∞ = concentração no seio da solução eletrolítica ($mol.m^{-3}$);

M = massa molar ($g.mol^{-1}$).

A equação 2.13 mostra que sob condições de transporte de massa o rendimento espaço tempo depende da concentração da espécie eletroativa e da eficiência de corrente.

Vários fatores limitam os valores de área específica e dessa maneira a capacidade de produção. Pode-se citar alguns mais importantes como:

- material de fabricação e distribuição de corrente dos eletrodos;
- densidade de corrente;
- projeto do reator.

Infelizmente existem certas limitações no que se refere a aumento de densidade de corrente, tais como reações paralelas e eficiência. Portanto não é possível aumentar arbitrariamente a densidade de corrente para aumentar o rendimento espaço tempo, uma vez que um eventual aumento incorrerá num aumento no consumo de energia dos reator devido a alta voltagem necessária. Geralmente os valores de densidade de corrente usadas são baseados na área superficial do eletrodo, e frequentemente são limitados pela concentração dos íons a serem reduzidos.

2.5.4.2 - EXIGÊNCIAS ENERGÉTICAS E VOLTAGEM DE CÉLULA

A maior parte da energia consumida numa planta eletrolítica está relacionada com a energia usada na alimentação da célula, operação do reator e purificação dos produtos obtidos e reciclagem dos reagentes.

O consumo de energia elétrica de um reator eletroquímico é determinado pela termodinâmica da reação, da cinética da reação e do design do reator. Normalmente o consumo de energia do reator é obtido relacionando a potência consumida pela massa de produto obtida, ou seja :

$$CE = \frac{(E_{cel} \cdot I) \cdot t}{m_{real\ obtida}} \quad 2.14$$

onde

CE = consumo de energia (W.g⁻¹);

E_{cel} = potencial de equilíbrio da célula (V);

I = corrente fornecida pela fonte (A);

t = tempo (s);

$m_{\text{real obtida}}$ = massa de produto depositada (g).

Substituindo a equação 2.2 e 2.4 na equação 2.14 (e dividindo-se por 3600 para obter o resultado em kWh), obtêm-se a equação 2.15 que relaciona o consumo de energia elétrica do reator em relação à quantidade de produto gerado (ou consumido):

$$CE = \frac{nFE_{\text{cél}}}{3600.M.EC} \quad (2.15)$$

onde:

CE = consumo de energia (kWh.kg⁻¹);

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹);

$E_{\text{cél}}$ = potencial de equilíbrio da célula (V);

M = massa molar (g.mol⁻¹);

EC = eficiência de corrente (adimensional);

Nota-se que o consumo elétrico por massa de produto gerado (ou consumido) é menor para eficiências de corrente próximas a 1 além de que o consumo de energia não depende diretamente da densidade de corrente, mas somente da voltagem da célula e da eficiência de corrente.

O consumo de energia específico, ou seja, o consumo de energia por unidade de massa de produto gerado, pode ser minimizado operando-se o reator com eficiência de corrente o mais próximo possível de 1,0 ou seja selecionando as condições de eletrólise de tal forma que a corrente aplicada ao eletrodo de trabalho seja usada somente para a reação de interesse e com o potencial de célula o mais baixo possível para a célula operar.

Uma forma de se reduzir o consumo energético é, portanto, reduzir o termo $I.R_{\Omega(\text{cél})}$ através da introdução de eletrólito de suporte ou fazer com que a distância entre cátodo e ânodo seja a mais próxima possível. Há também uma outra possibilidade que se procurará confirmar neste trabalho que é a variação da área anódica.

Como será abordado no item 3.5, inexistem trabalhos que discutam a influência da área anódica na eficiência global de reatores eletroquímicos para o tratamento de efluentes. Há, entretanto, evidências, [LEE (1995)], da possibilidade de

aumento da área de reação favorável pelo aumento da penetração das linhas de campo elétrico no interior do leito particulado, o que pode, como consequência, causar um aumento da eficiência dos reatores. A análise deste parâmetro é o objeto de estudo deste trabalho.

A figura 2.2 mostra os componentes de potencial que fazem parte de uma célula eletroquímica típica. Estes componentes são:

- Potencial de equilíbrio das reações que ocorrem no cátodo e das reações que ocorrem no ânodo, E_e , que são os potenciais reversíveis determinados pela equação de Nernst:

$$E_e = E^0 - \left(\frac{RT}{nF} \right) \sum \nu_j \ln(a_j) \quad (2.16)$$

onde:

E_e = potencial de equilíbrio (V);

E^0 = potencial padrão (V);

R = constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$);

T = temperatura (Kelvin);

n = número de elétrons transferidos na reação;

F = constante de Faraday (96500 C.mol^{-1});

ν_j = coeficiente estequiométrico na reação desejada;

a_j = coeficiente de atividade da espécie j .

- O sobrepotencial catódico (η_c) e o sobrepotencial anódico (η_a);

O potencial da célula pode ser calculado por meio da seguinte equação:

- Os componentes de queda Ôhmica no eletrólito, separadores de célula, eletrodos e nas conexões das fontes de corrente para os eletrodos.

O potencial da célula pode ser calculado por meio da seguinte equação:

$$E_{\text{célula}} = E_e + \eta_a + \eta_c + I.R_{\Omega \text{ célula}} \quad (2.17)$$

onde:

$E_{\text{célula}}$ = potencial da célula (V);

E_e = potencial de equilíbrio (V);

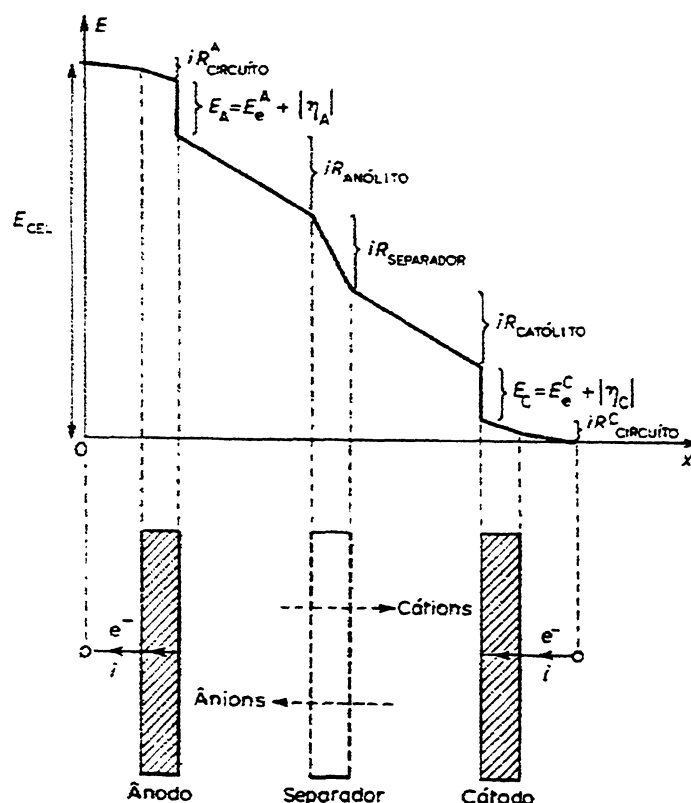
η_a = sobrepotencial anódico (V);

η_c = sobrepotencial catódico (V);

I = corrente fornecida pela fonte (A);

$R_{\Omega \text{ célula}}$ = queda Ôhmica da célula

FIGURA 2.2 - COMPONENTES DE POTENCIAL UMA CÉLULA ELETROLÍTICA TÍPICA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DOS ELETRODOS.



O potencial de equilíbrio determina o menor potencial para a célula operar. Se somente um eletrodo está diretamente envolvido na formação do produto desejado então é interessante que seja preferencialmente “escolhida” uma reação termodinamicamente mais favorável (ou mais espontânea) no eletrodo auxiliar. Os sobrepotenciais nos eletrodos são gerados a partir de vários fenômenos de polarização e aumentam em magnitude a medida que as taxas de reação, ou as densidades de corrente aumentam. Os sobrepotenciais deverão ser minimizados, sempre que for possível, pelo uso de materiais mais convenientes, de forma a minimizar a taxa de reações paralelas, além do consumo energético.

A queda ôhmica na célula é causada por resistências elétricas em todos os condutores presentes no circuito, além da resistividade iônica da solução. Os materiais de que são feitos os alimentadores de corrente e

conectores elétricos deverão ser de alta condutividade e projetados para fornecer a máxima densidade de corrente à célula.

Os materiais de que serão fabricados os eletrodos deverão, sempre que possível, ser altamente. Materiais de alta condutividade elétrica distribuem de forma mais uniforme o potencial em toda a superfície do eletrodo.

O principal componente da queda ôhmica na célula é, entretanto a resistência do eletrólito e dos separadores de eletrodo. Pode-se aumentar a condutividade do eletrólito utilizando eletrólitos de suporte apropriados e que não provoquem alteração na estabilidade do eletrodo e do separador. A diminuição da distância de separação entre os eletrodos pode minimizar a resistência do eletrólito, desde que esta distância não afete o fluxo de eletrólito entre os eletrodos e permita a passagem de gases eletrolíticos gerados na célula.

Quando se fizer necessária a utilização de separadores de eletrodos estes deverão ser os mais delgados possíveis para minimizar a resistência ao fluxo dos íons entre os eletrodos.

2.5.4.3 - CONTROLE DE TEMPERATURA

Durante o funcionamento de uma célula eletrolítica normalmente ocorre um excesso de calor devido a alguns fatores tais como (a) fornecimento de energia aos eletrodos, (b) fornecimento de energia às bombas de fluxo de eletrólito, consequentemente o calor gerado é absorvido pelo eletrólito e (c) das reações eletroquímicas propriamente distas. Como a quantidade de calor absorvido varia, há dificuldade na análise mais apurada do comportamento das diversas variáveis. Desta forma, com o intuito de reduzir o número de variáveis de processo, procura-se manter a temperatura do sistema constante através da utilização de trocadores de calor.

A realização de uma boa seletividade de reação pode ser limitada por uma pequena mudança na temperatura e assim a manutenção da temperatura constante é necessária.

2.5.4.4 - CONDIÇÕES HIDRODINÂMICAS E TRANSPORTE DE

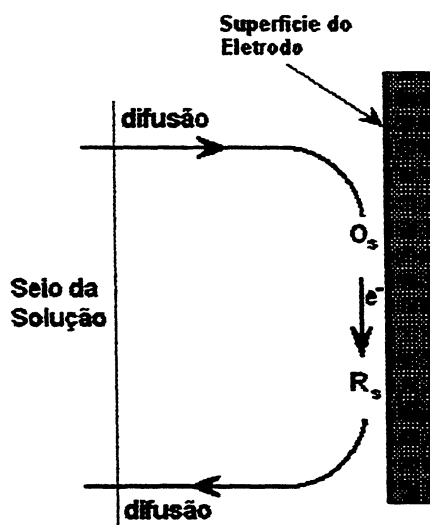
MASSA

Como será abordada mais detalhadamente no item 2.6.1 as reações que se processam em reatores eletroquímicos necessitam de três etapas prioritárias:

- transporte dos reagentes até a superfície do eletrodo;
- reação eletroquímica;
- transporte de massa dos produtos formados até o seio da solução, para o caso de produtos que não serão aderidos na superfície do eletrodo. Para o caso dos processos de eletrodeposição esta etapa pode ser desconsiderada.

A figura 2.3 mostra um detalhamento de como estes processos citados anteriormente ocorrem.

FIGURA 2.3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE TRANSPORTE DE MASSA DO SEIO DA SOLUÇÃO ATÉ A SUPERFÍCIE DO ELETRODO



2.6 - TRANSPORTE DE MASSA

2.6.1 - TRANSPORTE DE MASSA

Define-se como transporte de massa em processos eletroquímicos a condição ideal para que as espécies reagentes se aproximem o suficiente do eletrodo ao qual irá reagir. Os processos pelos quais ocorre a transferência de massa em processos eletroquímicos podem ser por difusão, migração e convecção [GOODRIDGE E SCOTT (1995)]:

a) **Difusão** - Movimento de espécies químicas a partir de um gradiente de concentração sendo que a concentração nas proximidades do eletrodo diminui em relação ao seio da solução. Tomando-se como exemplo típico a reação de redução do íon cobre, pode-se afirmar que numa reação eletroquímica com a presença de íons cobre sobre uma superfície polarizada catódicamente, a espécie próxima ao eletrodo que sofrerá o processo de redução é o Cu^{2+} e portanto, após o processo de redução a concentração de Cu^{2+} próximo ao eletrodo sofrerá uma diminuição em relação ao seio da solução, isso gera um gradiente de concentração provocando a difusão dos íons Cu^{2+} para as proximidades do eletrodo.

b) **Migração** - Movimento de espécies químicas carregadas eletricamente em função de um gradiente de potencial.

c) **Convecção** - Movimento de uma espécie devido ao deslocamento mecânico do eletrólito. A convecção pode ser induzida por movimentação ou agitação da solução eletrolítica pela célula e neste caso ocorre a convecção forçada. Nos casos de banhos de eletrodeposição o eletrodo é movimentado no interior da célula para aumentar o processo de convecção. Sempre que esta forma de transporte de massa estiver presente em uma célula ela será predominante em relação às demais. A convecção natural ocorre devido a diferenças de temperatura.

A necessidade de se obter informações precisas sobre os fenômenos relacionados com o transporte de massa é de suma importância para relacionar os aspectos necessários ao bom andamento de um determinado procedimento tanto laboratorial como na escala industrial. Estas informações serão úteis na medida em que relacionam condições de operação, regimes de fluxo de eletrólito, projeto do reator entre outras coisas.

Como foi citado anteriormente no item 2.5.1, ao se investigar os mecanismos e processos cinéticos em eletrodos deve-se levar em conta soluções contendo um grande excesso de eletrólito base, isto torna-se necessário para minimizar ou até mesmo reduzir sobremaneira os efeitos provocados pela migração das espécies eletroativas ao fluxo dos íons.

Ao se descrever os experimentos na escala laboratoriais devem-se levar em conta que estes devem ser relacionados com um modelo unidimensional de transporte de massa, sendo que a dimensão principal é aquela na qual a superfície do eletrodo é perpendicular.

Para um processo de transferência de elétrons $O \rightarrow R$ na superfície de um eletrodo, atinge-se uma camada limite onde a concentração de O é baixa e a concentração de R é maior que no seio da solução. Nestas condições, pode-se utilizar a primeira lei de Fick que prevê, que o fluxo das espécies i através de um plano paralelo à superfície do eletrodo é dado pela equação 2.18:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.18)$$

onde:

J_i = fluxo de massa de uma espécie i qualquer (mol.s^{-1});

D_{O} = coeficiente de difusão da espécie i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$);

C_i = concentração da espécie i (mol.m^{-3});

x = distância a ser percorrida pela concentração i (m).

2.6.2 - TRANSPORTE DE MASSA EM REATORES ELETROQUÍMICOS INDUSTRIAIS

É muito comum encontrar nos processos industriais cotidianos, células eletroquímicas que se utilizam soluções não agitadas, por exemplo, eletrorefino do cobre, baterias de automóveis etc. Soluções com agitação do eletrodo (eletrodeposição), e soluções agitadas pelo fluxo da solução eletrolítica por forças mecânicas (sínteses e tratamento de efluentes).

Como normalmente o fluxo de eletrólito e a geometria dos eletrodos não são todos orientados para a mesma direção espacial é necessário escrever as equações o transporte de massa para o sistema cartesiano tridimensional.

De maneira simplificada, os três processos típicos de transporte de massa normalmente são escritos da seguinte forma (para um modelo unidimensional):

$$J_{\bar{j}} = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) + C_i \bar{V}_i - \mu_i C_i \left(\frac{d\phi}{dx} \right) \quad (2.19)$$

onde:

J_i = fluxo de massa de uma espécie i qualquer (mol.s^{-1});

D_{O} = coeficiente de difusão da espécie i ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$);

C_i = concentração da espécie i (mol.m^{-3});

x = distância a ser percorrida pela concentração i (m);

\bar{V}_i = velocidade de fluxo do eletrólito (m.s^{-1});

μ_i = mobilidade da espécie i na solução ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$);

ϕ = potencial aplicado (V).

Ao se adicionar um excesso de eletrólito suporte na solução eletrolítica a equação 2.19 pode ser simplificada considerando-se que a densidade de corrente transportada pelo eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito, portanto o fluxo por migração da espécie eletroativa torna-se desprezível e o fluxo total torna-se uma combinação dos fluxos por difusão e por convecção e a equação 2.19 pode ser simplificada para:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) + C_i \bar{V}_i \quad (2.20)$$

A equação 2.20 pode ser ainda mais simplificada considerando-se que próximo a superfície do eletrodo ($x = 0$) o fluxo devido a condição de não deslizamento é praticamente zero e o fluxo é dado pela primeira lei de Fick:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad (2.21)$$

A densidade de corrente no eletrólito é dada pela soma dos fluxos de todas as espécies carregadas no eletrólito ou seja:

$$i = F \sum_i n_i J_i \quad (2.22)$$

Substituindo a equação 2.21 na equação 2.22 obtém-se:

$$i_i = -n F D_i \left(\frac{dC_i}{dx} \right) \quad (2.23)$$

Integrando-se a equação 2.23 para valores pequenos de x, ou seja em regiões muito perto da superfície do eletrodo onde a convecção e a migração não se fazem presentes, ou seja na região de camada limite, de espessura δ esta equação pode ser reorganizada para:

$$i = - \frac{n F D_i}{\delta} (C_i - C_{i(\infty)}) \quad (2.24)$$

onde:

$C_{i(\infty)}$ = concentrações da espécie i no seio da solução (mol.m^{-3});

C_i = concentrações da espécie i na superfície do eletrodo (mol.m^{-3})

δ = espessura da camada de difusão de Nernst (m).

O modelo de Nernst da camada difusional considera linear a concentração da espécie eletroativa próxima da superfície do eletrodo enquanto que na prática estas concentrações aproximam-se assintoticamente dos valores do seio da solução. Esta camada de difusão oferece uma certa resistência à transferência de massa e por isso, de uma espessura constante sobre a superfície do eletrodo. Através da substituição dos valores dos perfis de concentração com uma aproximação linear, a densidade de corrente pode ser escrita em termos de coeficiente de transferência de massa k_m .

$$\frac{i}{nF} = k_m (C_{i(\infty)} - C_i) \quad (2.25)$$

sendo k_m o coeficiente de transporte de massa.

CAPÍTULO 3

“Na ciência, existem questões ingênuas, questões entediadas, questões apresentadas de modo inadequado. Mas cada questão é um grito para entender o mundo. Não existe pergunta estúpida”.

Carl Sagan (astrônomo e bioquímico norte americano)(1934-1997)

“A verdade é filha do tempo, não da autoridade”.

Francis Bacon (Filósofo Britânico) (1561-1626)

3 – REATORES ELETROQUÍMICOS

Neste capítulo serão descritos alguns dos tipos mais comuns de reatores eletroquímicos usados na engenharia eletroquímica e também algumas características para a compreensão do seu funcionamento.

3.1 - A CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma célula eletroquímica nada mais é do que um eletrolizador, ou seja, um aparelho que utiliza energia elétrica para promover reações químicas na superfície de um eletrodo.

As operações e o projeto de uma célula eletroquímica estão baseados nos mesmos princípios de uma reação de transferência de elétrons na qual há a necessidade de eletrólitos em solução e de eletrodos sólidos que podem ser metálicos ou carbono (alguns semicondutores e óxidos metálicos também são usados), ou seja são semelhantes aos reatores eletroquímicos utilizados em banhos de galvanoplastia.

Existem diversos modelos de células eletroquímicas, cada qual possuindo vantagens e desvantagens.

As maiores diferenças entre estes reatores típicos e as células eletroquímicas que serão descritas neste capítulo, são o modo de se projetar tais reatores a fim de propiciar um considerável aumento na transferência de massa do eletrólito do seio da solução até a superfície do eletrodo.

Outras vantagens dos reatores eletroquímicos em relação às demais células eletroquímicas está na sua grande área específica, e como citado no parágrafo anterior, suas excelentes condições de transporte de massa, que promovem altas taxas de reação, mesmo com baixas concentrações das espécies reativas.

A solução eletrolítica deve conter um determinado íon metálico provindo da dissolução de um sal, dissolvido numa determinada proporção. Muitas vezes há a necessidade de se adicionar um eletrólito suporte como, por exemplo, um ácido mineral como H_2SO_4 .

3.2 - CLASSIFICAÇÃO DOS ELETRODOS TRIDIMENSIONAIS

Como a própria definição descreve eletrodos tridimensionais são aqueles em que a espécie eletroativa está distribuída nas três dimensões espaciais pela utilização de uma estrutura devidamente porosa. Estes eletrodos são usados nos processos industriais quando se deseja que a célula possua alta área superficial por volume de célula, providenciando que ocorra grandes ganhos com $\text{Rendimento Espaço Tempo } (\rho_{ET})$ a medida que a concentração das espécies eletroativas torna-se baixa.

Estes eletrodos são classificados como:

- eletrodos de Leito Fixos
- eletrodos de Leito Porosos
- eletrodos de Leito Fluidizado
- eletrodos Modulados (Slurry)

A alta área superficial destes eletrodos é obtida utilizando-se leitos particulados, ou seja, meios porosos ou fibrosos [FLETT (1971), KREYSA (1975), PLETCHER ET ALL (1992) e RAJESHWAR (1994)]. Neste ponto verifica-se que dependendo do material utilizado a área superficial pode chegar a $1000 - 10.000 \text{ m}^2$ [SCOTT (1998)]. Controlando-se de maneira conveniente o fluxo de eletrólito pelo reator pode-se obter uma considerável taxa de transferência de massa. Embora possuam qualidades apreciáveis nos quesitos anteriores também é de importância levar em conta alguns efeitos negativos em relação aos eletrodos tais como:

1. *Perdas de pressão devido às tubulações necessárias para o fluxo de eletrólito.*
2. *Distribuição deficiente do fluxo de eletrólito devido ao efeito de caminhos preferenciais (channelling).*
3. *Eletrodos não toleram grandes evoluções gasosas.*
4. *Sujam com mais facilidade devido a reações de dissolução ou precipitação.*

Para prover um melhor $\text{Rendimento Espaço Tempo } (\rho_{ET})$ há a necessidade de operar os reatores em altas densidades de corrente, que é normalmente limitado

pela taxa de transferência de massa atingida pelo processo. Conjuntamente à necessidade de se obter altas densidades de corrente, também estão associados problemas relacionados a geração de reações secundárias indesejáveis, principalmente evolução gasosa.

Segundo PLETCHER (1992) e RAJESHWAR et al (1994) os eletrodos tridimensionais se dividem em:

Eletrodos Estáticos.

Eletrodos Dinâmicos.

Os eletrodos estáticos podem ser divididos em duas categorias:

i) Eletrodos Porosos.

Este tipo de eletrodo pode ser preenchido por vários tipos de materiais por exemplo: Placas perfuradas, Telas de aço inox empilhadas, mantas metálicas, etc

ii) Eletrodos de Leito Compacto.

O preenchimento deste tipo de eletrodo pode ser por: grânulos metálicos, microesferas metálicas, fibras, barras metálicas, etc.

Os eletrodos dinâmicos podem por sua vez ser divididos em duas outras classes:

i)Eletrodo de leito móvel

ii) Eletrodos de leito fluidizado

Como o objetivo deste trabalho é analisar a influência da área anódica na distribuição de potencial no interior de um reator de leito particulado, não serão abordados os detalhamentos técnicos de cada um dos tipos de eletrodos supracitados, atendo-se apenas aos reatores eletroquímicos de leito fluidizado. Nos parágrafos seguintes faz-se um breve resumo das condições de operacionalidade de um reator eletroquímico.

3.3 - PROJETO DE UM REATOR

O projeto de um eletrodo tridimensional será influenciado pelas condições de operacionalidade, ou seja:

- i. Pela constituição do eletrólito, se este é um sal fundido, solução aquosa ou outro solvente,*
- ii. Constituição dos reagentes, se gás, sólido ou líquido,*
- iii. Material dos eletrodos,*
- iv. Configuração dos eletrodos.*

Um bom projeto de reator deve satisfazer certos requisitos tais como:

- alta produtividade;
- boa transferência de massa;
- bom controle de temperatura;
- baixa resistência elétrica;
- facilidade de operação;
- segurança;
- prover bons separadores de células;
- separar reagentes e produtos gasosos;
- mínimo custo.

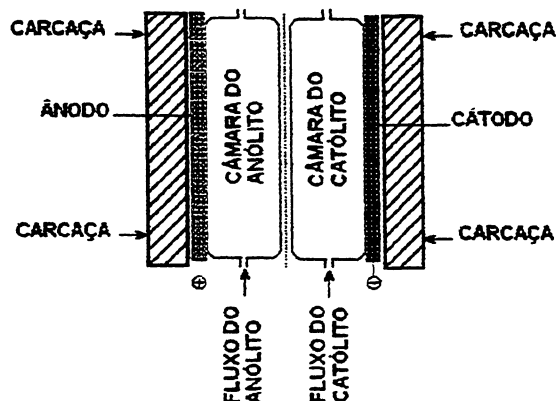
Como foi abordado nos parágrafos precedentes os reatores tridimensionais são projetados de forma a possuir uma boa condição de transporte de massa, e por isso estão sendo cada vez mais utilizados em grande número de aplicações industriais.

Estes eletrodos possuem características práticas e econômicas que os tornam extremamente versáteis, uma vez que o eletrólito flui constantemente pelos eletrodos. Também possuem uma característica importante quanto a limitação de tamanho dos eletrodos individuais de poucos metros quadrados ou até menores dependendo do projeto. A figura 3.1 mostra um reator de placas paralelas.

O católito é separado do ânólito por uma membrana ou diafragma e estes fluem paralelamente aos eletrodos provendo desta maneira um melhor transporte de

massa e removendo os gases formados durante o processo, normalmente hidrogênio e oxigênio, para as soluções aquosas.

FIGURA 3.1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM REATOR DE PLACAS PARALELAS SEPARADAS POR UMA MEMBRANA.



Dependendo da condutividade do eletrólito a distância entre eletrodos deve ser seriamente levada em conta para diminuir perdas devido a queda ôhmica ($I \cdot R_{\text{célula}}$) do sistema e também para evitar sobrecargas nas bombas e tubulações que transportam o eletrólito.

Outra característica importante no projeto de um reator eletroquímico é a distribuição do eletrólito no interior da célula. Esta distribuição deve ser feita de tal forma que o eletrólito esteja o maior tempo possível em contato com o eletrodo e com as células, para reatores que operam em série, sendo isto conseguido levando-se em conta o regime de escoamento do eletrólito.

O projeto do reator deve sempre levar em consideração a densidade de corrente aplicada de tal forma que ela seja uniforme em todos os eletrodos (exceto) para reatores com placas inclinadas.

Como citadas anteriormente as células eletroquímicas de um reator devem ser arranjadas de tal forma que os eletrodos estejam o mais próximos um do outro e até mesmo possuindo mais de um par de eletrodos, tais células são chamadas de células multieletródos. Estas configurações são chamadas de células monopolar e bipolar.

3.4 - ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO

Quando um eletrólito passa com uma certa velocidade, de forma ascendente por um leito de partículas, ocorre uma fluidização destas. A combinação destes fatores faz o sistema comportar-se como um fluido, gerando um eletrodo fluidizado.

Fazendo com que estas partículas permaneçam constantemente em contato com uma fonte de corrente elétrica pode-se polarizar estas partículas de tal forma a propiciar reações químicas em sua superfície.

As vantagens em fazer o eletrodo se comportar como fluido são:

- 1) aumento da área ativa do eletrodo (a_s , área superficial específica por unidade de volume do reator) [COEURET (1980)];
- 2) aumento significativo do transporte de massa se comparado aos eletrodos de leito fixo. A fluidização promove um aumento na A_s e o transporte de massa é favorecido pelo fluxo constante do eletrólito [SHVAB et al (1986)];
- 3) maior uniformidade da distribuição do potencial e da densidade de corrente que os eletrodos de leito fixo; [PLETCHER (1992)].
- 4) maior comodidade de extração de produtos gerados, uma vez que estes podem ser continuamente retirados. [PLETCHER (1992)].

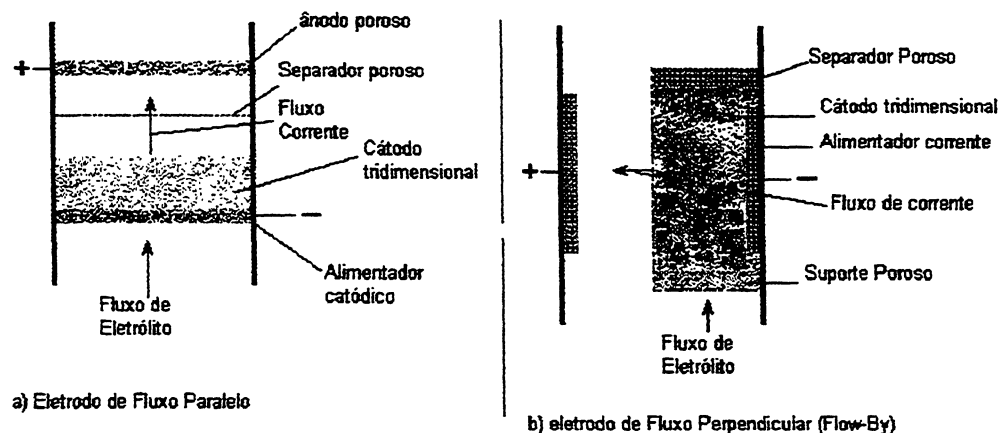
A distribuição de potencial pode ser bastante complexa, sendo afetadas pela forma e dimensões do leito, posição do alimentador e do contra eletrodos, a expansão do leito, condutividade do eletrólito e evolução gasosa [HUTIN e COEURET (1977) e GERMAIN (1976)].

3.5 - DISTRIBUIÇÃO DO POTENCIAL E TAXA DE REAÇÃO

A distribuição de potencial e a taxa de reação nos eletrodos tridimensionais estão intimamente relacionada com a forma pela qual os eletrodos e o fluxo de eletrólito estão distribuídos dentro do reator [LEE et al (1995)]. A taxa de reações no interior de um reator eletroquímico também é governada pela maneira como a corrente elétrica se distribui no seu interior. Para prover uma boa distribuição de corrente e potencial é necessário que se atente para alguns detalhes importantes na construção dos eletrodos com o qual o reator é fabricado além de se obter soluções eletrolíticas com a menor queda de potencial devido às resistências elétricas.

Um efeito prejudicial da alta resistência do eletrólito é que ela pode impedir a penetração da corrente dentro dos poros do eletrodo e deste modo diminuir a área superficial útil ou seja diminuição do Rendimento Espaço Tempo. A utilização de eletrodos feitos a partir de materiais mal condutores gera quedas de potencial na direção do fluxo de eletrólito geralmente causando efeitos prejudiciais na distribuição de corrente no interior do eletrodo.

FIGURA 3.2 - CONFIGURAÇÕES ESQUEMÁTICAS DE ELETRODOS DE LEITO FLUIDIZADO.



NOTA: (a) Fluxo de eletrólito paralelo ao fluxo de corrente.

(b) Fluxo de eletrólito perpendicular ao fluxo de corrente.

Os eletrodos tridimensionais geralmente operam segundo as configurações paralelas ao fluxo de corrente (FLOW-THROUGH) ou perpendicular ao fluxo de corrente (FLOW-BY), uma representação destes eletrodos é mostrada na figura 3.2.

Os eletrodos de fluxo paralelo (FLOW-THROUGH) geralmente possuem certas limitações para escala industrial devido principalmente a grandes variações no potencial de eletrodo no interior do leito particulado, altas voltagens da célula e baixa taxa de conversão. A distribuição de potencial pode ser semelhante em qualquer um dos eletrodos. O sobrepotencial poderá atingir altos valores em certos pontos no eletrodo e, conseqüentemente, promover reações paralelas ou ao contrário poderá ser muito baixa mantendo o eletrodo inerte ou até mesmo causando sua dissolução.

Esta distribuição não homogênea do potencial no interior do leito particulado induz, em muitas aplicações uma taxa máxima de transformações levando-se em

conta a corrente limite ocasionando, que apenas uma pequena parte do leito (de alguns centímetros) seja utilizada para conversões desejadas.

Os eletrodos de Fluxo Perpendicular (Flow-By) possuem uma maior performance ao se tratar de parâmetros como o comprimento do leito (no sentido do fluxo de eletrólito) e espessura do leito (no sentido do fluxo de corrente). Assim no caso do reator operar sobre condições de corrente limite o seu projeto pode assegurar uma operação quase que total sobre condições de corrente limite.

Deve-se dar especial atenção às condições de fluxo de eletrólito, uma vez que a seleção destas condições é importante por causa de alguns detalhes:

- *Alta taxa de transporte de massa na superfície do eletrodo promove alto valor de corrente limite;*
- *Promove pequena variação no pH da solução;*
- *Favorecimento da remoção dos gases gerados em reações secundárias que poderiam elevar a resistividade da solução;*
- *Aumento do consumo de energia necessário para o bombeamento do eletrólito em virtude do aumento da queda de pressão no interior do leito;*
- *Pequena taxa de conversão de reagentes;*
- *Melhoria do fluxo turbulento no interior do leito e redução da magnitude da geração de caminhos preferenciais (channelling) do eletrólito ou distribuição deficiente do fluxo.*

Assim sendo deve-se levar em conta que a taxa de fluxo de eletrólito deve ser encarada com base na necessidade da extensão de reação Ideal para que ocorra uma máxima efetividade da reação, a operação do reator sobre condições de corrente limite deve ser mantida em todo o leito.

Ao se operar um reator sobre condições de corrente limite a distribuição do potencial no eletrodo através do leito é determinado pela lei de Ohm. Para casos mais gerais os cálculos do potencial e distribuição de corrente são mais complicados. A magnitude da distribuição de corrente e potencial mostrada pelos eletrodos tridimensionais, pode ser apreciados considerando-se sua operação por condições de corrente limite, ou seja, para conversões baixas.

Como o objetivo principal na elaboração de um reator eletroquímico é obter uma distribuição uniforme no potencial e se possível também na corrente. A distri-

Como o objetivo principal na elaboração de um reator eletroquímico é obter uma distribuição uniforme no potencial e se possível também na corrente. A distribuição de corrente no interior do reator é uma função da concentração da espécie eletroativa próxima ao eletrodo e também da distribuição do potencial no interior do leito.

A distribuição de potencial dependerá da posição relativa de ambos os eletrodos (cátodo e ânodo) e também de seus perfis superficiais. Se o eletrodo é feito de um metal altamente condutor, ele deve ter uma superfície equipotencial.

A cinética de transferência de elétrons normalmente é discutida em termos de sobrepotencial, e a corrente é determinada pela diferença de potencial absoluto entre metal e solução, ou seja, $\phi_M - \phi_s$. Esta diferença de potencial é uma propriedade local desde que o campo potencial na solução dependa do arranjo dos eletrodos, seus perfis, condutividade da solução, condutividade dos eletrodos, e o potencial aplicado aos eletrodos. O sobrepotencial é comumente usado nas equações cinéticas somente por causa de sua facilidade de medida experimental e por que é proporcional a $\phi_M - \phi_s$.

Os fatores que geralmente afetam a distribuição de potencial podem ser equacionados pelo rearranjo da equação 3.1:

$$E_{\text{célula}} = E_C - E_A - iR_{\text{célula}} - iR_{\text{circuito}} \quad (3.1)$$

$$E_{\text{célula}} = E_C^e - E_A^e - |\eta_C| - |\eta_A| - iR_{\text{célula}} - iR_{\text{circuito}} \quad (3.2)$$

sendo η_C e η_A o sobrepotencial catódico e anódico respectivamente e E_C^e e E_A^e o potencial de equilíbrio no cátodo e no ânodo respectivamente.

considerando apenas o potencial catódico, a equação 3.2 torna-se:

$$-E_C^e = -E_{\text{célula}} - E_A^e - |\eta_A| - iR_{\text{célula}} - iR_{\text{circuito}} \quad (3.3)$$

Algumas mudanças nos valores dos parâmetros do segundo membro da equação 3.3 resultam em mudanças no valor do potencial catódico. A distribuição de

corrente esta intimamente relacionada à distribuição do potencial e depende dos mesmos fatores, ou seja:

- *geometria do reator e dos eletrodos;*
- *condutividade do eletrólito;*
- *condutividade do eletrodo.*

O Sobrepotencial em cada eletrodo ocorre devido a transferência de carga e, conseqüentemente, do material que forma o eletrodo ou efeitos de transferência de massa (condições hidrodinâmicas da célula).

Outro ponto de interesse é que a distribuição de corrente depende da concentração da espécie eletroativa próxima ao eletrodo. Para as aplicações industriais de interesse a importância da distribuição de corrente é evidenciada pelos efeitos que uma distribuição não uniforme provoca, ou seja:

- *redução da eficiência de corrente [SABACKY e EVANS (1979)].*
- *disparidade na eficiência de eletrodos quando acoplados em sequência.*
- *corrosão seletiva, levando a ataque localizado do eletrodo e de forma rápida.*
- *desigualdade na espessura em eletrodepósitos, o que provoca localização privilegiada na densidade de corrente formando dendritas ou ainda gerando óxidos ou hidróxidos devido a aumento local de pH.*

Os eletrodos tridimensionais geralmente provocam muito mais problemas com a distribuição de potencial e densidade de corrente que os eletrodos bidimensionais. Inicialmente estes problemas ocorrem devido a anisotropia dos leitos porosos ou compactados, com respeito à condutividade dos eletrodos, fluxo de eletrólito e concentração de espécies eletroativas. Os eletrodos de fluxo paralelo são muitas vezes mais convenientes para estudos do comportamento de certas variáveis em escala laboratorial, sendo que a espessura da zona reativa do leito é limitada pela queda de potencial sobre suas dimensões resultando numa pequena fração de conversão e, conseqüentemente, numa concentração uniforme dos reagentes dentro do reator. Por outro lado, a aplicação industrial é limitada.

3.6 - EVOLUÇÃO DO ESTUDO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS DOS REATORES DE LEITO FLUIDIZADO

No final da década de 1960 surgiu a primeira patente inglesa sobre eletrodos de leito fluidizado [HIDDLESTON e DOUGLAS (1968)] seguido da patente francesa [LEGOFF et al (1969)] como uma alternativa aos reatores eletroquímicos de leito fixo.

Em trabalhos publicados no início da década de 1970 [FLEISCHMANN (1972)] e colaboradores numa série de artigos avaliam alguns parâmetros, levando-se em conta o movimento das partículas condutoras fluidizadas pelo fluxo de eletrólito evitando-se assim o acúmulo das partículas como ocorria com eletrodos de leito fixo.

A Influência da densidade de corrente sobre o processo foi analisada em alguns trabalhos que concluíram que esta diminuía com o aumento da densidade de corrente (KREYSA (1978) e SCOTT (1981) HUTIN (1977). Este comportamento seria evidenciado por haver regiões que favoreceriam o processo de redução do íon metálico e regiões que favoreceriam a redução do íon hidrogênio ocasionando desta maneira duas regiões de comportamento eletroquímico distintas.

STANKOVIC e WRAGG (1985) verificam o efeito da eficiência de corrente quando um reator opera em modo Galvanostático, ou seja operando apenas por controle de corrente e evidenciam diminuição da eficiência de corrente. Quando o reator opera no modo Potenciostático ocorre uma melhora na eficiência, uma vez que dessa forma o sobrepotencial no interior da célula pode ser controlado de forma a não gerar reações paralelas que diminuiriam a eficiência de corrente, embora neste modo o tempo de remoção dos íons desejados tenha se tornado muito maior que no modo Galvanostático.

HUTIN (1977) e COEURET (1982) mostraram a influência de vários parâmetros como densidade de corrente, expansão do leito (porosidade), altura do leito particulado (quando fixo), e concentração do eletrólito evidenciando novamente o aparecimento de zonas de dissolução do leito e zonas de remoção do íon. Evidenciando desta forma que apenas poucos milímetros de leito é utilizado para a remoção dos íons de interesse.

GERMAIN (1976), GOODRIDGE (1977) e HADZISMAJLOVIC (1996) propuseram que este comportamento do leito esteja relacionado a existência de propriedades bipolares das partículas do leito.

O comportamento da distribuição do sobrepotencial no interior do leito fluidizado foi inicialmente realizado por BACKHURST et alii (1969), HIDDLESTON(1970), FLEISCHMANN et alii (1971), GERMAIN (1976), HUTIN (1977) e (PONTE 1993) demonstrando a influência de diversos parâmetros como porosidade do leito, concentração do eletrólito e densidade de corrente.

Em função do alto consumo de energia necessário para operar os reatores de leito fluidizado alguns trabalhos de ZIEGLER (1981) demonstram o comportamento de diversos tipos de ânodos (ânodos de partículas de titânio fluidizadas, leito compacto de liga PB/Sb 4%, telas de titânio) em relação a eficiência de corrente, evidenciando que a diminuição do sobrepotencial de evolução de oxigênio afeta a reação anódica e desta forma o consumo.

Num trabalho publicado em 1990 VATISTAS (1990) verificou o comportamento da eficiência de corrente e distribuição de sobrepotencial utilizando um alimentador de corrente catódica bidimensional (convencional) e um alimentador de corrente tridimensional na forma de espiral na qual o leito ficaria em contato e observou que as partículas do leito não formavam as características dendritas ou depósito esponjoso característicos dos reatores de fluxo paralelo e propunha que mais estudos deveriam ser realizados para melhor compreensão do comportamento dos alimentadores tridimensionais.

O comportamento das ligas de chumbo antimônio é descrito em vários trabalhos a partir do final da década de 1990 [ZIEGLER (1981). IVANOV et alii (2000) , PETROVA (1999) e PU YU (1999), descrevem o comportamento destas ligas em relação a perda de massa durante o processo de eletro-recuperação e concluem que a ação protetora dos componentes da liga se deve a homogeneidade da camada anterior a camada de PbO_2 formada na superfície e que passando-se baixas densidades de corrente sobre a camada de Pb formadora impede sua dissolução.

HRUSSANOVA (2001), compara o comportamento de ligas de $Pb-Co_3O_4$ (aprox. 3%) com as ligas convencionais.

Num trabalho publicado por VATISTAS (1990), se faz menção ao uso de ânodos fluidizados mas não se menciona o efeito da área destes ânodos no comportamento dos parâmetros do reator.

Devido a falta de trabalhos que pudessem esclarecer o comportamento da área anódica nos parâmetros eletroquímicos de operação dos reatores eletroquímicos de leito fluidizado, se propõe neste trabalho o estudo da influência da área anódica na compreensão de alguns destes parâmetros.

CAPÍTULO 4

“Uma coisa aprendi na minha longa vida: que toda nossa ciência, contraposta à realidade, é primitiva e infantil. E, apesar disso, é a coisa mais preciosa que temos”.

Albert Einstein (1879-1955)

4 - MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este capítulo objetiva mostrar o sistema pesquisado, os equipamentos acoplados, os materiais e a metodologia utilizada para a coleta de dados.

4.1 - MATERIAIS

4.1.1 - EQUIPAMENTOS

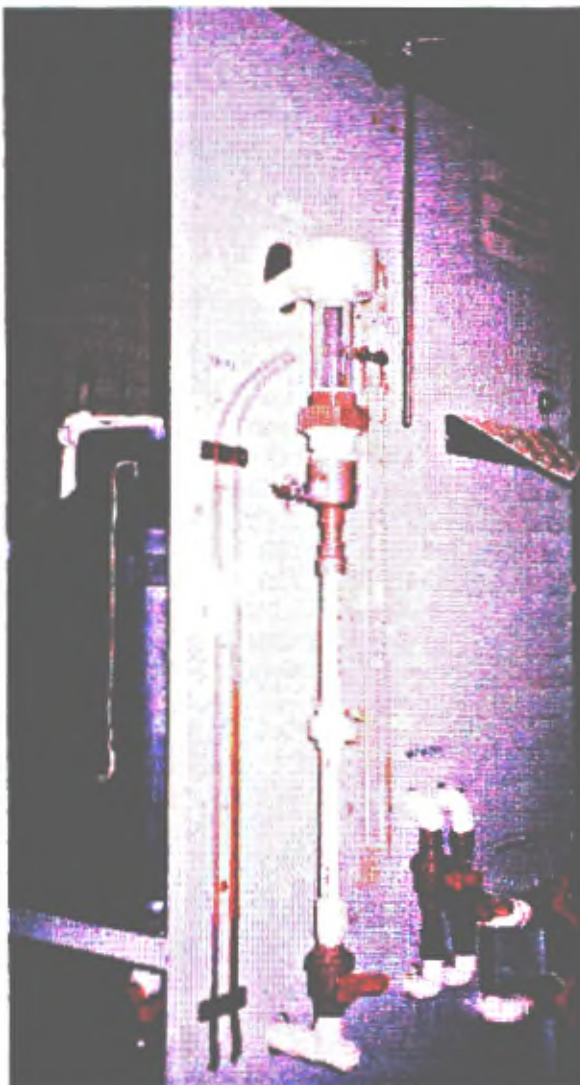
O reator de leito fluidizado utilizado nos experimentos e o sistema ao qual esta acoplado pode ser visualizado na figura 4.1. Este sistema é formado pelos seguintes componentes:

- Fonte de corrente contínua Power Supply modelo EMG18134 , com capacidade de fornecer 30V e 10A e controlada por corrente;
- Bomba centrífuga (1,0 HP) com selo hidrodinâmico em polipropileno;
- Reator eletroquímico (ou célula eletroquímica) figura 4.2 (a).
- Reservatório de eletrólito em plástico rígido (polipropileno) com capacidade de $0,05\text{m}^3$ (50 L);
- Tubulações em PVC;
- Válvulas tipo esfera utilizada para controle da vazão do eletrólito dentro da célula eletroquímica;
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para regulação da vazão no retorno de eletrólito ao tanque principal.
- Válvula do tipo esfera, em PVC, para esgotamento do eletrólito;
- Registrador analógico Kipp and Zonnen (utilizado para as medidas de potencial no interior do leito de partículas);
- Espectrofotômetro UV-visível marca Varian modelo Cary 50 (utilizado para análise das concentrações).

A figura 4.1 mostra o conjunto completo reator e tubulações.

Os contatos elétricos utilizados entre sonda e eletrodo de referência, fonte e eletrodos do reator foram obtidos com fios de cobre.

FIGURA 4.1 - FOTOGRAFIA DO CONJUNTO REATOR TUBULAÇÕES



NOTA: Conjunto completo reator e tubulações de fluxo do eletrólito utilizado para monitorar as leituras do registrador. A partir da esquerda para a direita observa-se as válvulas de esgotamento do tanque, válvula de admissão do eletrólito no reator, válvula de recalque do tanque A e B

A seguir procede-se uma descrição detalhada do reator eletroquímico de leito particulado utilizado.

4.1.2 – REATOR ELETROQUÍMICO.

O reator utilizado (figura 4.2(a)) foi construído utilizando-se um tubo cilíndrico de acrílico transparente de diâmetro interno e externo respectivamente de

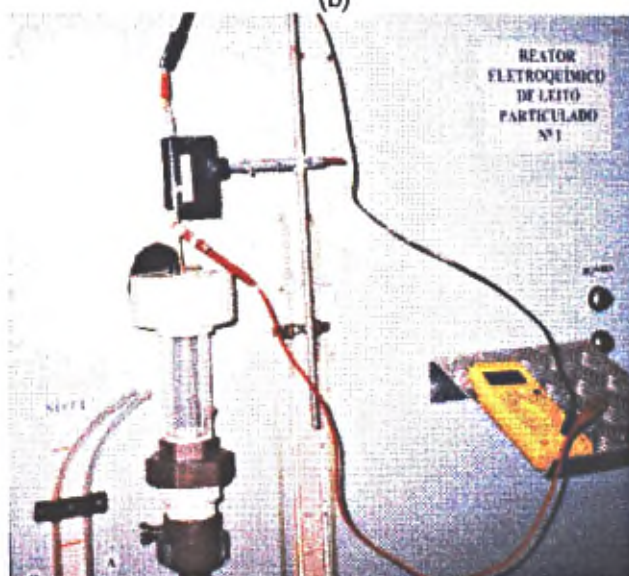
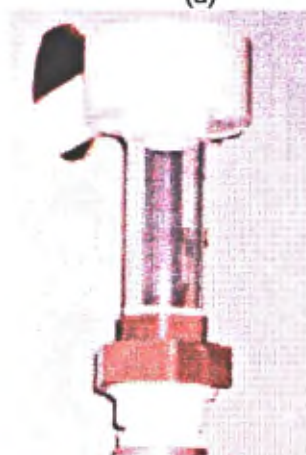
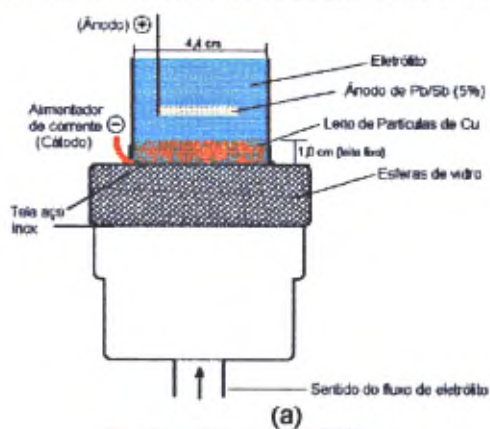
44mm e 49mm. Optou-se por utilizar acrílico transparente para melhor visualização do sistema particulado durante a eletrólise.

FIGURA 4.2

(a) - ESQUEMA DO REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO.

(b) - REATOR ELETROQUÍMICO UTILIZADO

(c) - CONEXÃO DO MULTÍMETRO À Sonda DE LEITURA DE POTENCIAL



O reator eletroquímico foi acoplado às tubulações de tal forma que após o eletrólito passar pela válvula de admissão, este prosseguia por uma região sem nenhum tipo de preenchimento e antes de entrar no reator passava por uma região preenchida com esferas de vidro com diâmetro aproximado de 3 mm para uniformização do fluxo de eletrólito. Estas esferas de vidro estavam acondicionadas numa redução de PVC de $\frac{3}{4}$ ' para 1 $\frac{1}{2}$ '. Para manter as esferas imóveis colocou-se na entrada e na saída de eletrólito uma tela de aço inoxidável.

Como cátodo utilizou-se uma tela de aço inox acondicionada numa junção de PVC de 1 $\frac{1}{2}$ e para melhorar a fixação do cilindro de acrílico utilizou-se um anel de aço inoxidável na base desta junção, sendo que este anel serviu como contato elétrico interno para a fonte de corrente entre a tela de aço inox e para as partículas de cobre. Logo após completou-se o cilindro com as partículas de cobre.

4.1.3 – MEIO PARTICULADO E ELETRÓLITO.

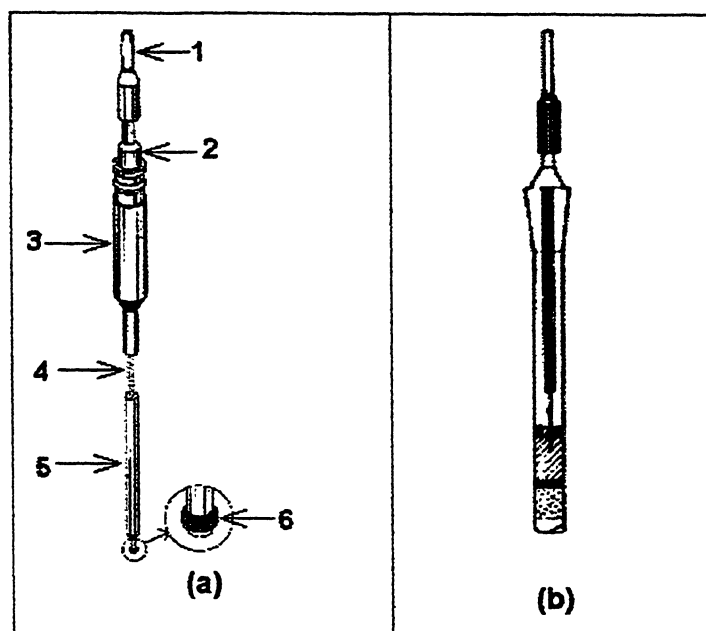
Como meio particulado foram utilizadas partículas de cobre com formato cilíndrico cujo comprimento e diâmetro era de 1 mm. Estas partículas foram obtidas a partir de fios de cobre de seção transversal equivalente e cortados manualmente.

Antes de serem colocadas no reator as partículas eram previamente tratadas com solução de HCl a 50% para retirar eventuais traços de óxidos de sua superfície a seguir lavados abundantemente com água deionizada, em seguida lavada com solução 30 g/L de cianeto de sódio para a retirada de possíveis traços de materiais gordurosos.

4.1.4 – SONDA E ELETRODO DE REFERÊNCIA.

A determinação dos potenciais no interior do leito de partículas do reator foi realizada utilizando uma sonda confeccionada segundo a literatura [COEURET et alii (1982), PONTE (1998)]. A figura 4.3 mostra um desenho esquemático deste equipamento.

FIGURA 4.3 - REPRESENTAÇÃO DA Sonda E DO ELE-
TRODO DE REFERÊNCIA UTILIZADOS.



NOTAS: (a) Representação esquemática da sonda; 1- contato elétrico do eletrodo de referência; 2- corpo do eletrodo de referência; 3- corpo da sonda; 4- tubo de aço inox ; 5-revestimento polimérico do tubo de aço selado com resina epóxi; 6- anel de cobre . (PONTE 1998). (b) Eletrodo de referência $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, sat.

O objetivo da sonda é a medida do potencial elétrico entre partículas de cobre e a solução em várias regiões, no sentido axial, no interior do leito. A sonda foi confeccionada de forma a poder conectar na sua parte superior um eletrodo de referência. Para tanto se utilizou um tubo de vidro com junta esmerilhada em sua parte superior e na parte inferior conectou-se, utilizando resina epóxi, um tubo de aço inoxidável de diâmetro externo 2,4 mm e diâmetro interno de 0,9 mm. Este tubo foi revestido interna e externamente com polímero termoretrátil para impedir que o aço entrasse em contato com a solução [PONTE, (1998)]. É importante que o polímero inserido internamente forme um filme que revista toda a parede interna do tubo e permita, entretanto, a passagem da solução de sulfato de potássio do eletrodo de referência. Após ter sido feito o revestimento da parte externa, retira-se uma pequena porção do polímero alguns centímetros abaixo da conexão do tubo de aço com o corpo de vidro da sonda para permitir o contato elétrico com o multímetro. A parte mais importante da confecção da sonda é quando se conecta o anel de cobre na

extremidade do tubo de aço, uma vez que este anel deve ser inserido sobre pressão e selado com resina epóxi não devendo ser deixado nenhum contato entre a solução e o tubo, mas, somente entre a solução e o anel de cobre.

Para este estudo foi utilizado o eletrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, sat. (SSE) com potencial de 0,640 V contra o EPH (Eletrodo Padrão de Hidrogênio).

4.2 – MÉTODOS

4.2.1- CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

Como o objetivo foi verificar o efeito da área anódica na distribuição do sobre-potencial no interior do reator foram construídos três eletrodos de liga chumbo/antimônio (aprox 5%) como ânodos da célula. A tabela 4.1 indica as áreas geométricas dos respectivos eletrodos:

TABELA 4.1. ÁREAS GEOMÉTRICA PARA OS TRÊS ELETRODOS UTILIZADOS.

Eletrodo	Área geométrica
A	23 cm ²
B	64 cm ²
C	109 cm ²

Estes eletrodos foram conectados a uma barra de cobre de seção transversal de 10 mm² soldados com solda de liga Pb/Sb(2%) e isolados com resina epóxi de cura lenta e deixados descansar por 48 horas antes de emergi-los na solução.

Uma vez que o reator possui forma cilíndrica a melhor maneira de inserir os ânodos no seu interior foi construí-los na forma espiralada obtendo este formato a partir de uma chapa de espessura aproximada de 0,70 mm. A barra de cobre foi conectada na extremidade externa da espiral conforme a figura 4.4.

A largura e o comprimento de cada eletrodo variou em função da necessidade de se obter um eletrodo consideravelmente rígido dentro do reator, haja visto, que durante o fluxo de eletrólito a sua forma e distância do cátodo poderia sofrer alguma alteração, por ser bastante maleável a liga Pb/Sb (2%).

FIGURA 4.4 - ELETRODO C (LIGA Pb/SB (2%))



NOTA: Ânodo de maior área utilizado para obter os gráficos de distribuição de sobrepotencial, acoplado à tampa superior do reator.

4.2.2 - OBTENÇÃO DOS POTENCIAIS

Para a medida dos potenciais no interior do reator inicialmente procedeu-se a limpeza química do leito de partículas de cobre, conforme descrito anteriormente. Após a limpeza das partículas estas foram acondicionadas no interior do reator numa quantidade suficiente para atingir 1,0 cm de leito dentro do reator.

O próximo passo foi a retirada mecânica dos resíduos óxidos da ponteira de cobre da sonda com lixa de gramatura 600. Após lixar a ponteira da sonda completou-se com sulfato de potássio saturado o reservatório do corpo da sonda (ver fig. 4.3) e inseriu-se o eletrodo de referência.

Para verificar se o potencial do eletrodo de referência estava sendo mantido constante optou-se por verificar o potencial do eletrodo de sulfato mercurioso (Hg_2SO_4) contra o eletrodo de calomelano (AgCl), sendo a diferença entre eles de 400 mV. Esta diferença de potencial permaneceu constante durante todas as medidas.

Para registrar os potenciais foi utilizado um registrador analógico conectado ao multímetro digital. O motivo para se conectar o registrador ao multímetro foi o de controlar o Zero do registrador, para tal procedia-se da seguinte maneira:

Fechava-se um curto circuito no multímetro digital e ligava-se o registrador que mantinha a ponteira registradora imóvel. Neste ponto que no multímetro marcava Zero era o ponto Zero do registrador, após conectar os terminais positivos e ne-

gativos do multímetro na sonda, a ponteira do registrador se deslocava para o ponto referente a escala utilizada no registrador.

Após conectar o registrador com multímetro inicialmente pesquisou-se o potencial de equilíbrio entre a ponteira de cobre na sonda e a solução de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. A metodologia utilizada para obter um potencial de equilíbrio confiável foi a de se determinar este potencial sobre algumas condições. Estas condições são mostradas na tabela 4.2:

TABELA 4.2 - CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA VERIFICAR A ESTABILIDADE DO POTENCIAL DE EQUILÍBRIO ENTRE A PONTEIRA DA SONDA E A SOLUÇÃO DE CuSO_4 UTILIZADA.

CONDIÇÃO	POTENCIAL DE EQUILÍBRIO (mV)
Sonda fora do leito – sem fluxo de eletrólito	-383
Sonda fora do leito – com fluxo de eletrólito	-381
Sonda no interior do leito – sem fluxo de eletrólito	-383
Sonda no interior do leito – com fluxo de eletrólito	-383
VALOR MÉDIO	-383
VAOR TEÓRICO	-388
DESVIO	1,3 %

Aplicando a Equação de Nernst ao sistema estudado, obtém-se um potencial de equilíbrio de -388 mV , o que mostra que o erro experimental baseado no média dos valores da tabela 4.2, foi de 1,3 %. Esta diferença entre o valor teórico e o valor experimental pode ser atribuída a presença de camadas de óxido de cobre formada na superfície da ponteira da sonda.

Esta camada de óxido gera um potencial misto entre a solução e o metal, bem como entre a solução e a camada de óxido.

Optou-se também por verificar se a inclusão de partículas de vidro no lugar das partículas de cobre poderia afetar o potencial de equilíbrio entre a ponteira de cobre e a solução. A tabela 4.3 a seguir mostra os potenciais obtidos e as condições fluidodinâmicas adotadas:

Verifica-se portanto que o potencial de equilíbrio mantém-se próximo do valor teórico independentemente do tipo de leito utilizado.

A necessidade de se obter um potencial de equilíbrio o mais estável possível torna-se muito necessária, uma vez que pequenas variações no potencial de equilíbrio podem produzir gráficos de distribuição de sobrepotencial pouco refinados.

TABELA 4.3 - CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA VERIFICAR A ESTABILIDADE DO POTENCIAL DE EQUILÍBRIO ENTRE A PONTEIRA DA SONDA E A SOLUÇÃO DE CuSO_4 (0,024 MOL/L) COM A INCLUSÃO DE ESFERAS DE VIDRO NO LUGAR DO LEITO DE PARTÍCULAS DE COBRE.

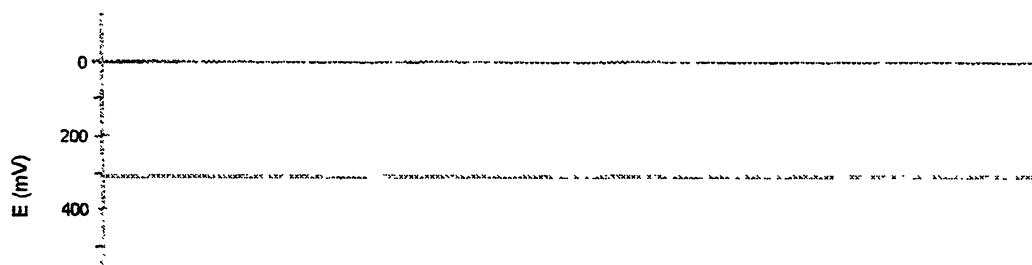
CONDIÇÃO	POTENCIAL DE EQUILÍBRIO (mV)
Sonda fora do leito – sem fluxo de eletrólito	-385
Sonda fora do leito – com fluxo de eletrólito	-388
Sonda no interior do leito – sem fluxo de eletrólito	-382
Sonda no interior do leito – com fluxo de eletrólito	-389
VALOR MÉDIO	-386
DESVIO	0,5%

Todos os potenciais obtidos anteriormente foram medidos sobre as mesmas condições de temperatura, vazão e concentração do eletrólito. A figura 4.5 mostra alguns espectros de potencial obtidos a partir do registrador analógico.

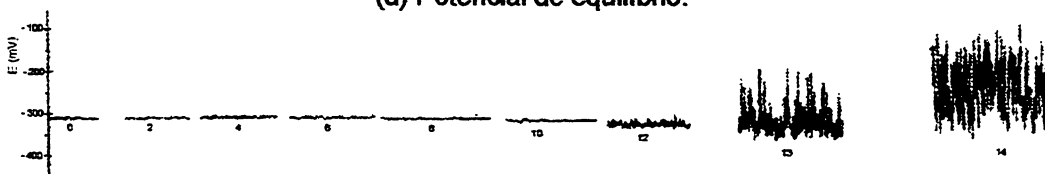
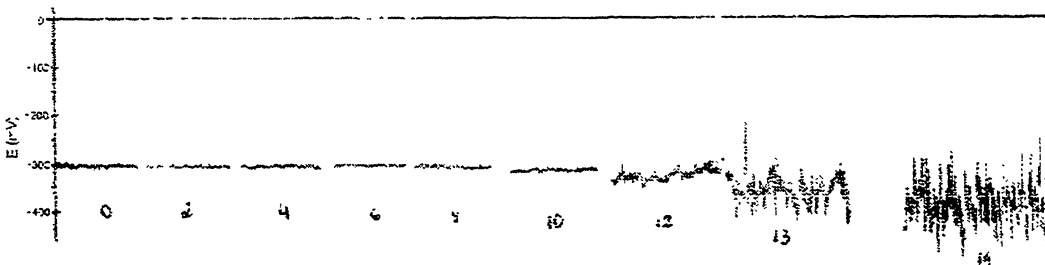
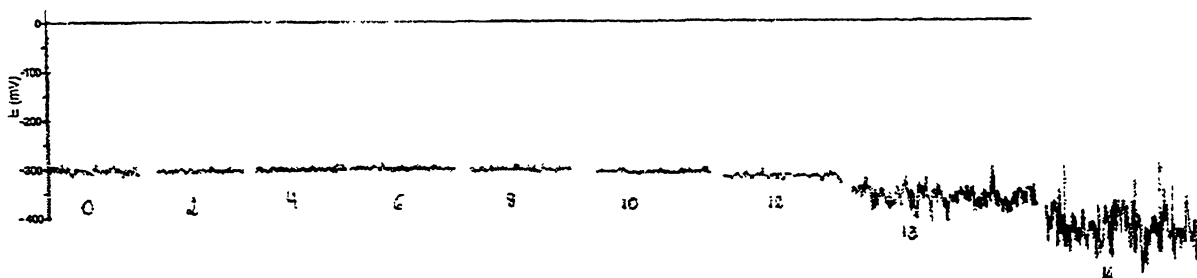
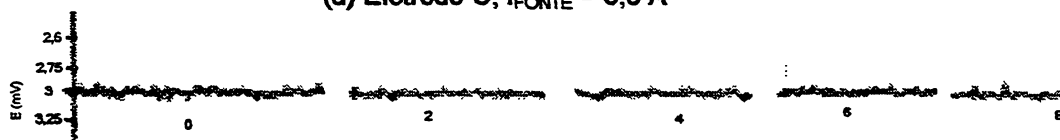
Após obter o potencial de equilíbrio procedeu-se a leitura dos potenciais no interior do leito com a fonte de corrente contínua ligada e deslocando-se a sonda no sentido axial do ponto Zero (ponteira em contato com a placa alimentadora no cátodo) até a superfície do leito (com o leito em expansão) variando-se a distância de dois em dois mm. A expansão utilizada foi de 40% para o leito de partículas o que representava uma vazão de 8 L/min [PONTE (1998).]

Para cada um dos três eletrodos foram utilizados três valores de corrente aplicada ao leito 1,2 A, 2,4 A e 3,6 A. Os gráficos de distribuição de sobrepotencial obtidos a partir dos dados da figura 4.5 serão mostrados mais detalhadamente no capítulo 5.

FIGURA 4.5 – PADRÕES DE POTENCIAL COM O TEMPO.



(a) Potencial de equilíbrio.

(b) Eletrodo C; $I_{\text{FONTE}} = 1,2 \text{ A}$.(c) Eletrodo C; $I_{\text{FONTE}} = 2,4 \text{ A}$.(d) Eletrodo C; $I_{\text{FONTE}} = 3,6 \text{ A}$ 

(e) Zoom da fig. 4.5 (b)

NOTA: Os gráficos foram obtidos do registrador a partir do eletrodo C, a medida que a sonda se afastava do alimentador de corrente. Os números embaixo de cada espectro indicam a posição da sonda no interior do leito. A figura 4.5 (e) mostra uma área ampliada da figura 4.5 (b)

4.2.3 - CONTROLE DA TEMPERATURA

A temperatura da solução foi mantida na faixa de 25°C a 28°C durante todas as corridas experimentais. Como o sistema não possuía controle automático de temperatura o controle deste parâmetro foi realizado inserindo dentro do reservatório de eletrólito, recipientes de polietileno contendo gelo e que eram substituídos de tempos em tempos.

4.2.4- OBTENÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE CORRENTE

Para verificar se ocorreu um aumento da área de reação favorável pelo aumento da penetração do campo elétrico no interior do leito, com a variação da área anódica, foi necessário verificar se a eficiência de redução de cobre da solução utilizada foi melhorada para cada corrente elétrica e eletrodo utilizado no experimento. Para tanto se procedeu inicialmente da limpeza das partículas do leito como descrito anteriormente e seu acondicionamento no interior do reator.

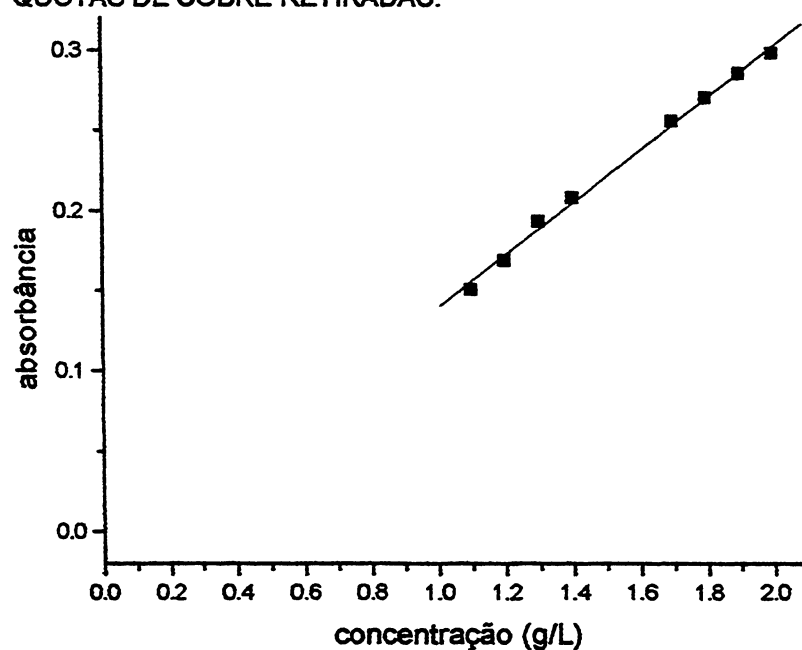
O primeiro eletrodo a ser utilizado foi o eletrodo de menor área geométrica, ou seja, o eletrodo A. Após enrolar a tira em forma de espiral esta foi mergulhada numa solução a 50% de HCl por alguns minutos e em seguida procedeu-se a lavagem com água deionizada. Só então o eletrodo foi inserido no reator.

Após colocar a célula em funcionamento esperava-se alguns minutos para o sistema equilibrar-se e então se conectavam os terminais da fonte de corrente contínua. Antes de iniciar a operação coletava-se uma alíquota de aproximadamente 15mL da solução que anteriormente havia sido corrigido para 1,5 g/L em Cu. A cada intervalo de 40 min era coletado aproximadamente 15 mL de solução. Foram coletadas 6 alíquotas para experimento, para cada eletrodo e corrente elétrica aplicada.

TABELA 4.4 - CONDIÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DOS PADRÕES UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO.

PADRÃO	CONCENTRAÇÃO (g/L)
1	1,1
2	1,2
3	1,3
4	1,4
5	1,7
6	1,8
7	1,9
8	2,0

FIGURA 4.6 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADA PARA OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DAS ALÍQUOTAS DE COBRE RETIRADAS.



A análise da concentração das alíquotas foi realizada por espectrometria visível num aparelho UV-visível marca Varian modelo Cary 50 utilizando-se de um comprimento de onda de 741 nm. A calibração do aparelho foi feita com 8 padrões de solução de sulfato de cobre em meio ácido. As concentrações destes padrões estão indicadas na tabela 4.4.

A regressão linear da curva de calibração obtida forneceu a seguinte equação:

$$Abs = 0,15875 * Conc - 0,01844$$

(4.1)

A partir da equação de calibração obtêm-se as concentrações das alíquotas pesquisadas e a partir das concentrações obtêm-se os gráficos de distribuição de concentração que serão analisados no capítulo 5.

Depois de coletados os dados de sobrepotencial foram feitas medidas de eficiência de corrente para os eletrodos B e C uma vez que uma análise preliminar dos dados anteriores mostrou que o aumento da área de reação de interesse para o eletrodo A (menor área geométrica) apresentou grande instabilidade no comportamento.

Para a medida da eficiência de corrente aplicada ao leito seguiu-se a seguinte metodologia:

- 1) Antes de fazer o reator entrar em operação corrigiu-se a concentração do tanque no qual o eletrólito estava depositado para 1500 ppm (1,5 g/l) em cobre.
- 2) Limpeza do ânodo com lixa de granulometria 400 inicialmente, 600 posteriormente.
- 3) Inserção do ânodo no reator a uma distância de aproximadamente 2,0 cm da superfície do leito (com o leito em expansão).
- 4) Preparação da fonte de corrente contínua na corrente desejada.
- 5) Funcionamento da bomba, da fonte de corrente, correção da vazão e expansão.
- 6) Coleta da amostra inicial da solução para fins de verificação da concentração posteriormente por espectrometria na região visível.

A cada 40 minutos era coletado aproximadamente 40 mL da solução para verificação da concentração por espectrometria visível. O tempo total de operação para cada condição solução foi de 4 horas.

A eficiência de corrente foi calculada aplicando-se a equação de Faraday para cada situação e comparando-se com a massa de cobre realmente depositada.

A massa de cobre depositada foi obtida por meio da variação de concentração dos íons cobre da solução. A variação de concentração foi obtida por meio das análises de espectrometria visível, para cada situação de corrente e área de ânodo.

CAPÍTULO 5

“Verdades sustentadas irracionalmente podem ser mais prejudiciais que do que erros defendidos com sensatez”.

Thomas Henry Huxley (Zoólogo britânico) (1825-1895)

“Crê nos que buscamos a verdade. Duvida dos que a encontraram”.

André Gide (escritor francês) (1869-1951)

5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Este capítulo trata da análise dos resultados obtidos. Inicialmente será analisado o comportamento do sobrepotencial no interior do leito de partículas e sua dependência com a área anódica para três condições de corrente. Em seguida será analisado o comportamento da eficiência de corrente elétrica para o sistema nas condições apresentadas anteriormente.

5.1 – ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO SOBREPOTENCIAL NO INTERIOR DO LEITO

As medidas de potencial elétrico no interior do leito de partículas foram realizadas levando-se em conta o sentido do fluxo do eletrólito, que, para este sistema, era paralelo às linhas de campo elétrico no interior do leito. Os pontos experimentais obtidos para cada medida encontram-se distribuídos em alturas diferentes, distribuídas axialmente da seguinte forma:

Primeira medida realizada sobre o alimentador de corrente catódica, em $z=0$. As outras medidas realizadas a cada 2 mm de distância em relação à anterior, sucessivamente até a superfície do leito.

Estas medidas foram então relacionadas com a altura do leito em expansão de 14 mm.

Desta forma os gráficos da figura 5.1 apresentam a distribuição do sobrepotencial no interior do leito relacionados com um parâmetro adimensional. Como pode ser observado na figura 5.1 (a), (b) e (c) em $z/Z = 0$ mostra-se o sobrepotencial próximo ao alimentador de corrente e em $z/Z = 1,0$ mostra-se o sobrepotencial na superfície do leito.

O sobrepotencial local $\eta(z)$ dentro do reator foi obtido através dos dados experimentais do potencial metal-solução e do potencial de equilíbrio, obtidos quando não estava sendo submetido a aplicação de corrente elétrica no reator, isto é, condição de circuito aberto [VETTER (1967); BARD E FAULKNER (1982); HEITZ KREYSA (1986); GOODRIDGE E SCOTT (1995)]. Estas grandezas estão correlacionadas através da equação 3.2, que pode ser escrita como:

$$\eta(z) = \phi_m - \phi_s - E_{eq} \quad (5.1)$$

onde:

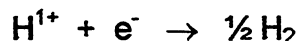
$\eta(z) = \phi_m - \phi_s$ é o potencial absoluto metal – solução; uma medida fornecida diretamente pela sonda (ver fig. 4.3) em um determinado local no sentido axial do reator, delimitado por z (mV), quando da passagem de corrente;

E_{eq} é o potencial de equilíbrio metal – solução, uma medida fornecida diretamente pela sonda (ver fig. 4.3) em um determinado local delimitado por z (mV), quando não há passagem de corrente elétrica, condição de circuito aberto.

Nesta região estão ocorrendo reações de redução de íons cobre além da redução de íons H^+ , ou seja:



Reação 1



Reação 2

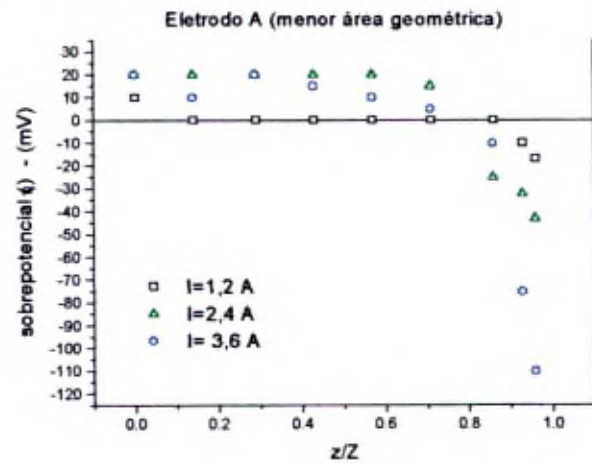
No caso da reação 2 trata-se de uma reação paralela não desejável contribuindo para uma diminuição da eficiência do reator, na região de sobrepotenciais mais positivos, aproximadamente 70% do leito ocorre a reação de dissolução do íon cobre, ou seja:



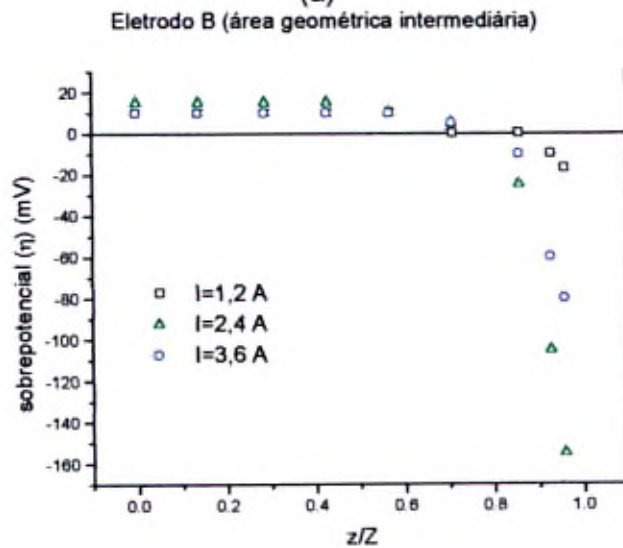
Reação 3

Na figura 5.2, gráfico mostrando a curva de polarização para caracterizar a solução eletrolítica utilizada mostra que o potencial de equilíbrio esta de acordo com o potencial de equilíbrio medido com a sonda, -388 mV, bem como o valor obtido a partir da equação de Nernst, equação 2.16. Também pode ser observado que para potenciais mais negativos que o potencial de equilíbrio ocorre redução de íons cobre no eletrodo de chumbo. Para potenciais mais positivos que o potencial de equilíbrio ocorre dissolução do cobre depositado no eletrodo de chumbo, demonstrando com isso, que para potenciais mais positivos que o potencial de equilíbrio ocorre reação de dissolução das partículas de cobre no reator.

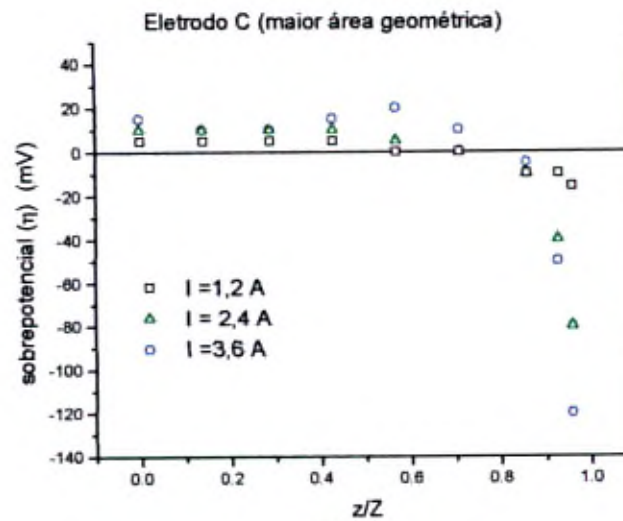
FIGURA 5.1 - SOBREPOTENCIAL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA DO ALIMENTADOR CATÓDICO À SUPERFÍCIE DO LEITO DE PARTÍCULAS. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO $T = 25^{\circ}\text{C}$, EXPANSÃO DO LEITO DE 40%, VAZÃO DO ELETROLITO DE $8,1 \text{ L/min}$, CONCENTRAÇÃO DO ELETROLITO EM COBRE DE $1,5 \text{ g/L}$ ACIDIFICADO COM H_2SO_4 $0,1 \text{ mol/L}$.



(a)

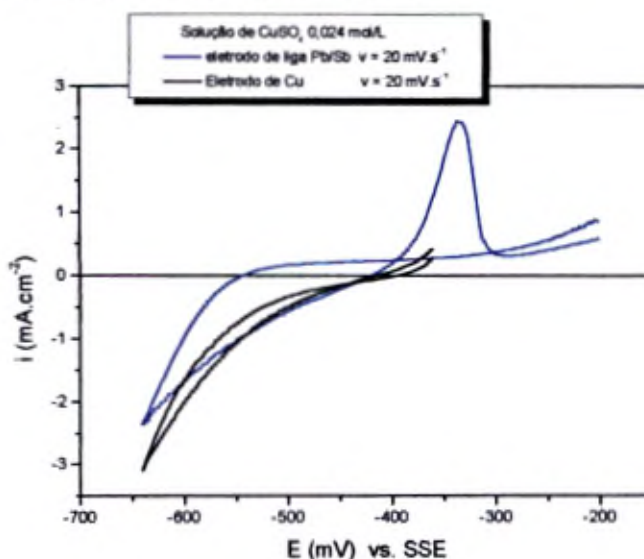


(b)



(c)

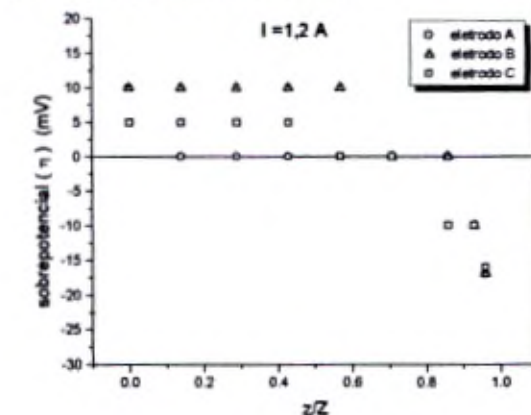
FIGURA 5.2. - CURVA DE POLARIZAÇÃO DA LIGA DE PB/SB(2%) E DO COBRE. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: CONC. COBRE 1,5 g/L, CONC. DO H_2SO_4 0,1 mol/L, VELOCIDADE DE VARREDURA DE 20 mV/S, ELETRODOS POLIDOS COM LIXA GRAMATURA 600.



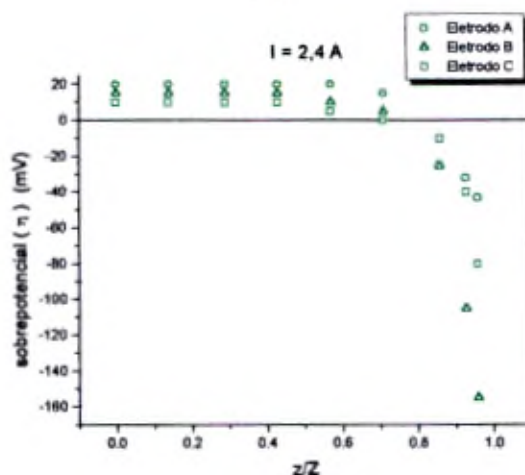
Compondo gráficos para uma mesma condição de corrente aplicada ao leito como mostrado na figura 5.3.

Observa-se que há um aumento significativo da região de redução com aumento da área do ânodo. O comportamento do leito de partículas apresenta duas regiões distintas (a) uma próxima ao alimentador de corrente (cátodo) em (z/Z) próximo a zero e uma região mais afastada (ânodo) em (z/Z) próximo de 1,0. A medida do sobrepotencial nestas regiões distintas indica que estão ocorrendo as reações preferenciais oxidação das partículas do leito (região próxima ao cátodo) e redução dos íons cobre do eletrólito (região próxima a superfície do leito) este comportamento está de acordo com os dados obtidos por HUTIN (1977) e PONTE (1993 e 1998).

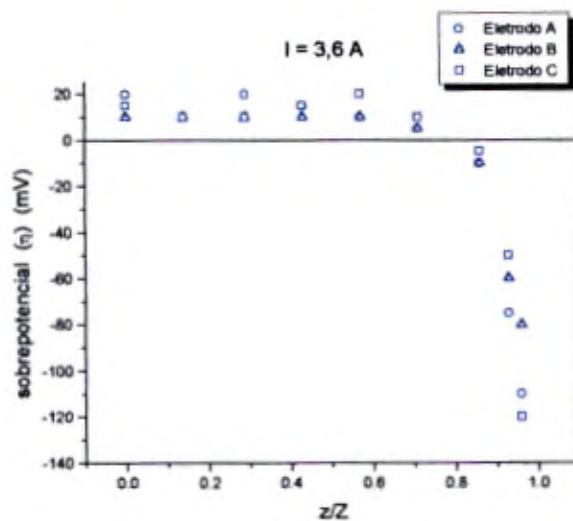
FIGURA 5.3 - GRÁFICOS DE SOBREPOTENCIAL PARA UMA MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE



(a)



(b)



(c)

NOTA: Condições de operação do reator $T = 25^\circ\text{C}$, expansão do leito de 40%, vazão do eletrólito de $8,1 \text{ L/min}$, concentração do eletrólito em cobre $1,5 \text{ g/L}$ acidificado com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol/L}$.

Para sobrepotenciais muito negativos a reação de remoção do íon cobre (ver reação 1) sobre competição com a reação de evolução de hidrogênio (ver reação 2). Portanto não sendo vantajoso operar o reator em condições de sobrepotencial muito negativos.

Na região que se observa oxidação do cobre tem-se a reação de dissolução do íon cobre (ver reação 3). A figura 5.2 mostra que em regiões onde o potencial dentro do leito é mais positivo (potencial maior) que o potencial de equilíbrio do cobre (-383 mV) ocorrem preferencialmente reações de oxidação das partículas do leito.

5.2 – ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE

As figuras 5.4a e 4b mostram a relação entre a diminuição da concentração de cobre com o tempo para as diversas condições de corrente e área anódica utilizadas.

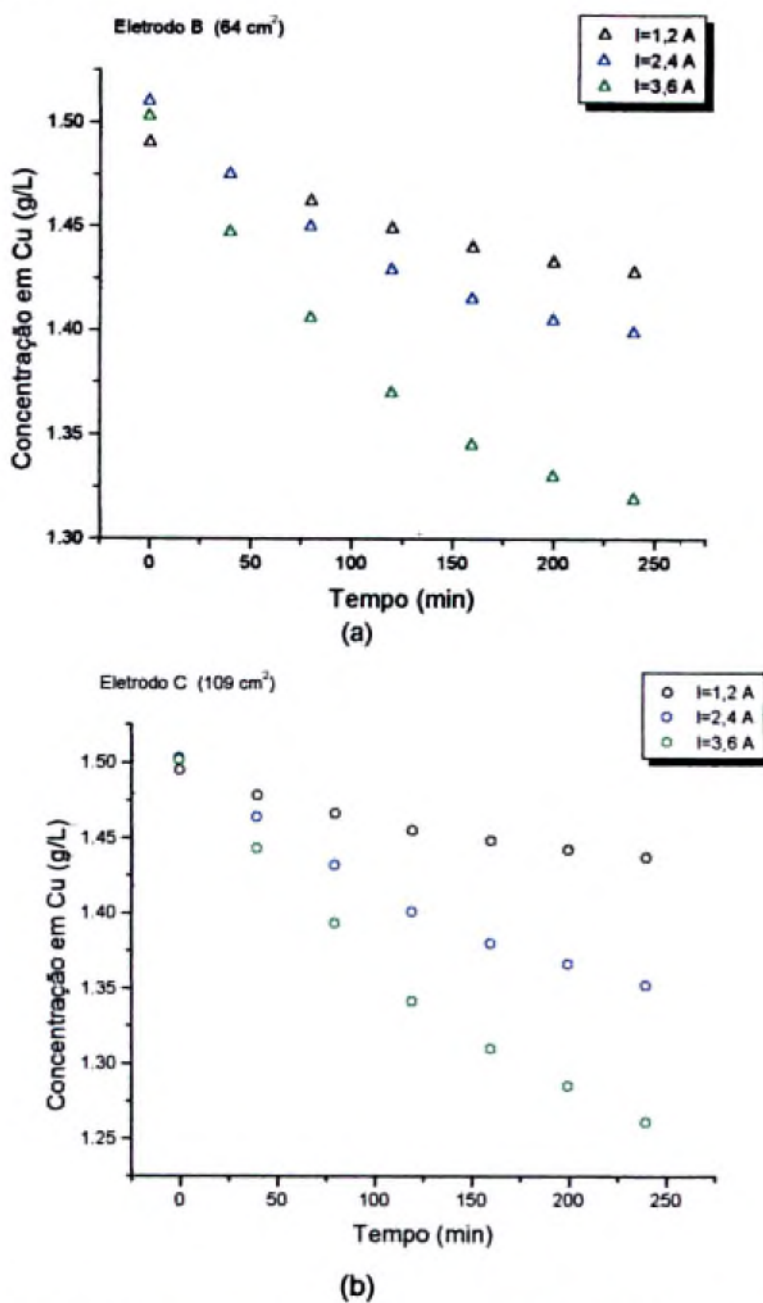
Observa-se que, para maiores valores de corrente, tem-se uma maior taxa de redução da concentração do íon cobre com o tempo, também se observa que para a condição de maior área anódica o decaimento da concentração do cobre é intenso.

As figuras 5.5a, b e c mostram a relação entre a taxa de redução da concentração de íons cobre para diferentes áreas anódicas e uma mesma corrente. Pode-se verificar que ocorre uma maior taxa de remoção dos íons cobre para ânodos de maior área independentemente da corrente aplicada.

Como o sobrepotencial no interior do leito é uma medida termodinâmica da espontaneidade com que uma reação química se processa, não indicando se a reação química é lenta ou não, há a necessidade de se verificar de forma quantitativa o processo de redução do cobre.

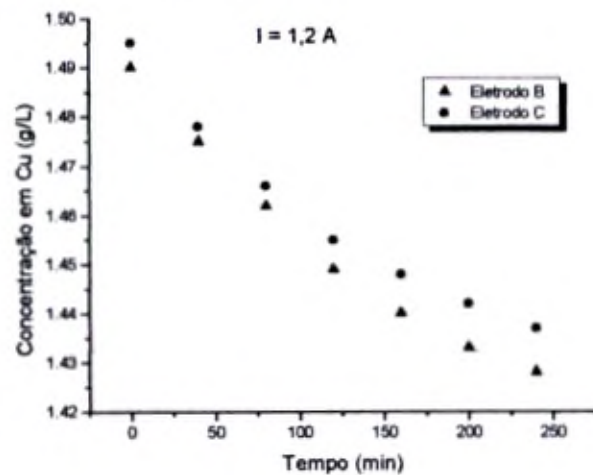
Entretanto, em todos os casos observa-se que há uma tendência para que a concentração de íons cobre atinja um valor limite. Uma forma de melhor compreender este comportamento é analisar a taxa de variação da concentração.

FIGURA 5.4 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÍONS COBRE COM O TEMPO.

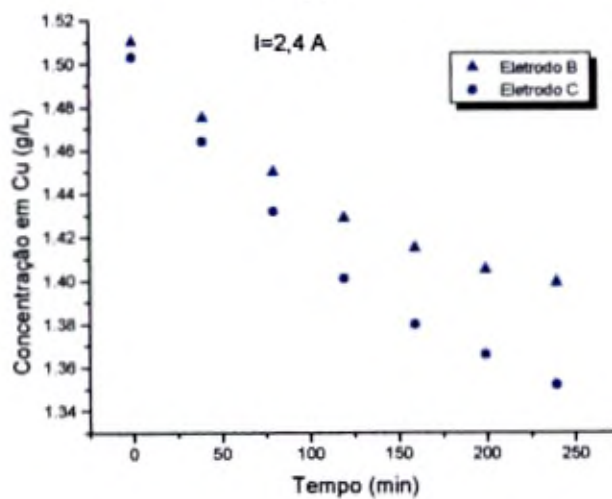


NOTA :Condições de operação do reator $T = 25^{\circ}\text{C}$, expansão do leito de 40%, vazão do eletrólito de 8,1 L/min, concentração do eletrólito em cobre de 1,5 g/L acidificado com H_2SO_4 0,1 mol/L.

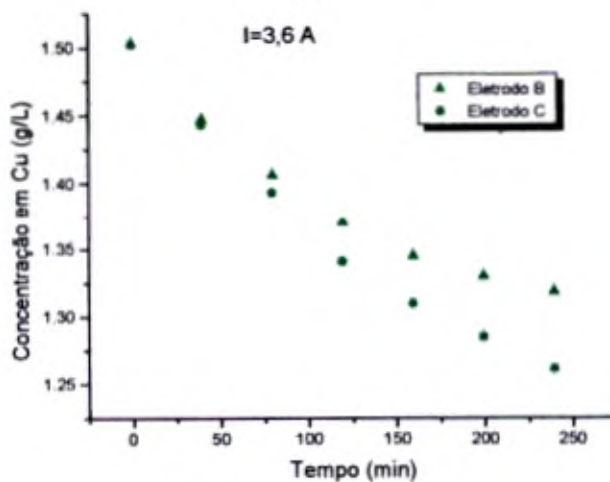
FIGURA 5.5 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA UMA MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE E ÁREAS ANÓDICAS DIFERENTES. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR $T = 25^{\circ}\text{C}$, EXPANSÃO DO LEITO DE 40%, VAZÃO DO ELETRÓLITO DE $8,1 \text{ L/min}$, CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO EM COBRE DE $1,5 \text{ g/L}$ ACIDIFICADO COM H_2SO_4 $0,1 \text{ mol/L}$.



(a)



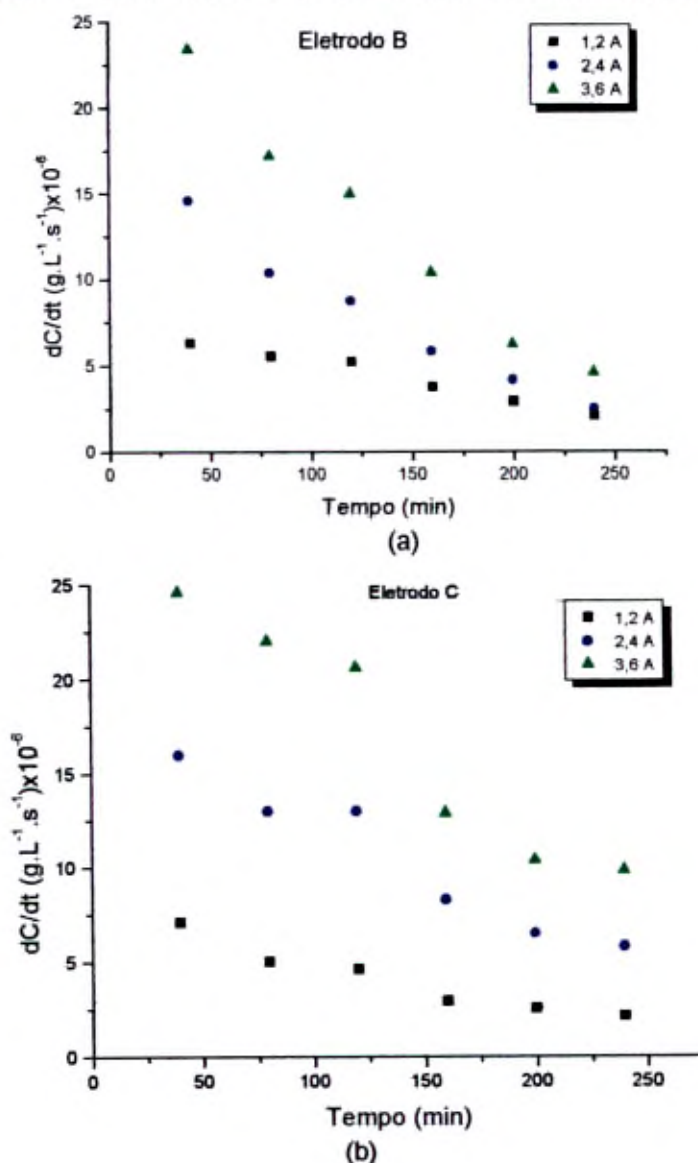
(b)



(c)

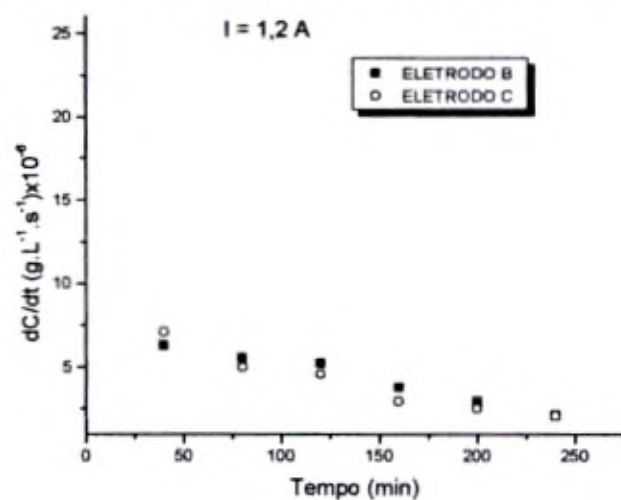
As figuras 5.6a e b mostram a taxa de variação da concentração de íons cobre para cada intervalo de 40 min para cada eletrodo, ou seja, a taxa de variação da concentração do cobre nos primeiros 40 min de funcionamento do reator, entre 40 min e 80 min, entre 80 min e 120 min e assim por diante. A taxa neste caso foi calculada levando-se em consideração a variação de concentração do cobre no intervalo de 40 min dividida por este intervalo.

FIGURA 5.6 - TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA OS DOIS ELETRODOS ESTUDADOS.

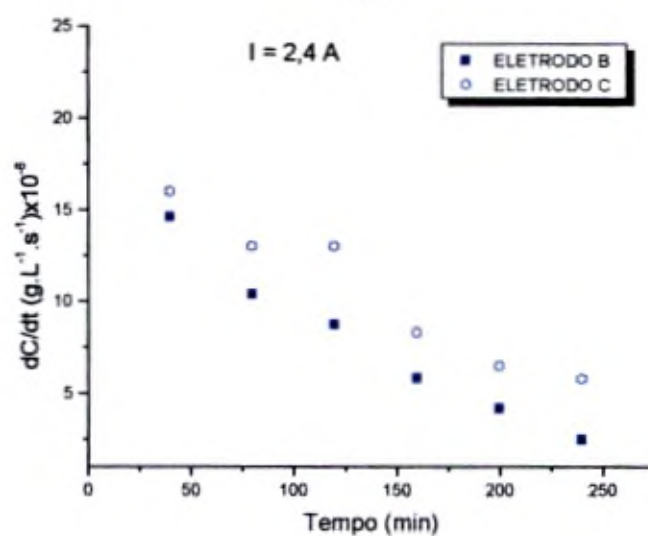


A figura 5.7 a, b e c mostra os gráficos, levando em conta o comportamento da área anódica para uma mesma corrente aplicada ao leito

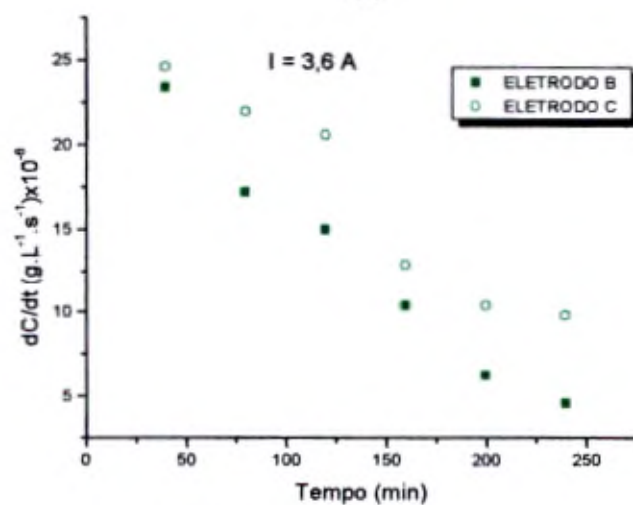
FIGURA 5.7 - TAXA DE VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS COBRE COM O TEMPO PARA A MESMA CONDIÇÃO DE CORRENTE APLICADA AO LEITO.



(a)



(b)



(c)

Observa-se que há uma convergência das taxas para um valor mínimo. Entretanto, para a condição de maior corrente, esta convergência é mais acentuada.

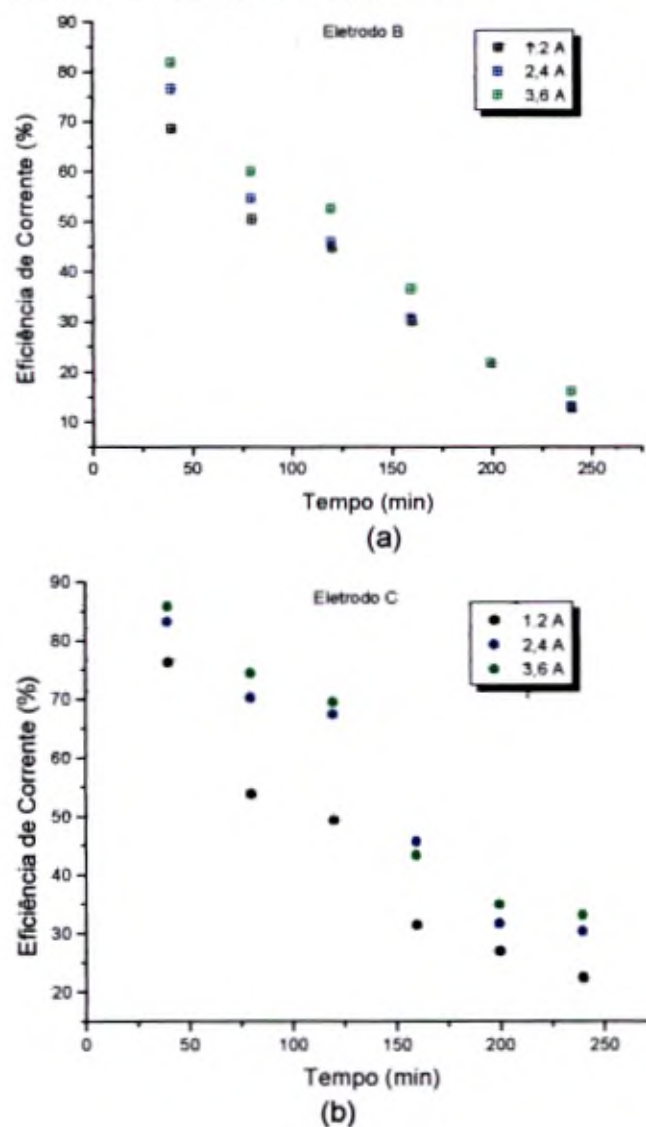
Uma outra observação que pode ser obtida é que a taxa de remoção do cobre quando se utiliza ânodo de maior área, tem uma convergência menos acentuada. Isto indica que o reator deve manter maior eficiência na remoção do cobre por mais tempo.

Um parâmetro de projeto que pode ser obtido da análise dos gráficos da fig. 6 (a) e (b) é a taxa de remoção por área do reator. Para o caso analisado, na condição de maior taxa de remoção ($I = 3,6 \text{ A}$) tem-se uma taxa de remoção por área de seção transversal do reator ($15,2 \text{ cm}^2$) considerando o período de 1 hora e 30 minutos de $1,4 \times 10^{-6} \text{ g.}\ell^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, por se tratar do período de melhor taxa de remoção para a condição utilizada. O baixo valor da taxa de remoção pode ser atribuído a alguns fatores, tais como baixa eficiência deste tipo de reator, circulação do eletrólito pelo reator o que faz com que a concentração de íons cobre diminua com o tempo e consequentemente a taxa de remoção também diminua, além do tamanho reduzido da área de seção transversal do reator.

Como pode ser observado nas figura 5.6a e 5.6b, novamente uma maior taxa de remoção de íons cobre esta relacionada com o aumento da corrente catódica.

A figura 5.7a e b mostram a variação da eficiência de corrente para os dois eletrodos utilizados em cada intervalo de 40 min levando-se em conta a massa de cobre reduzido.

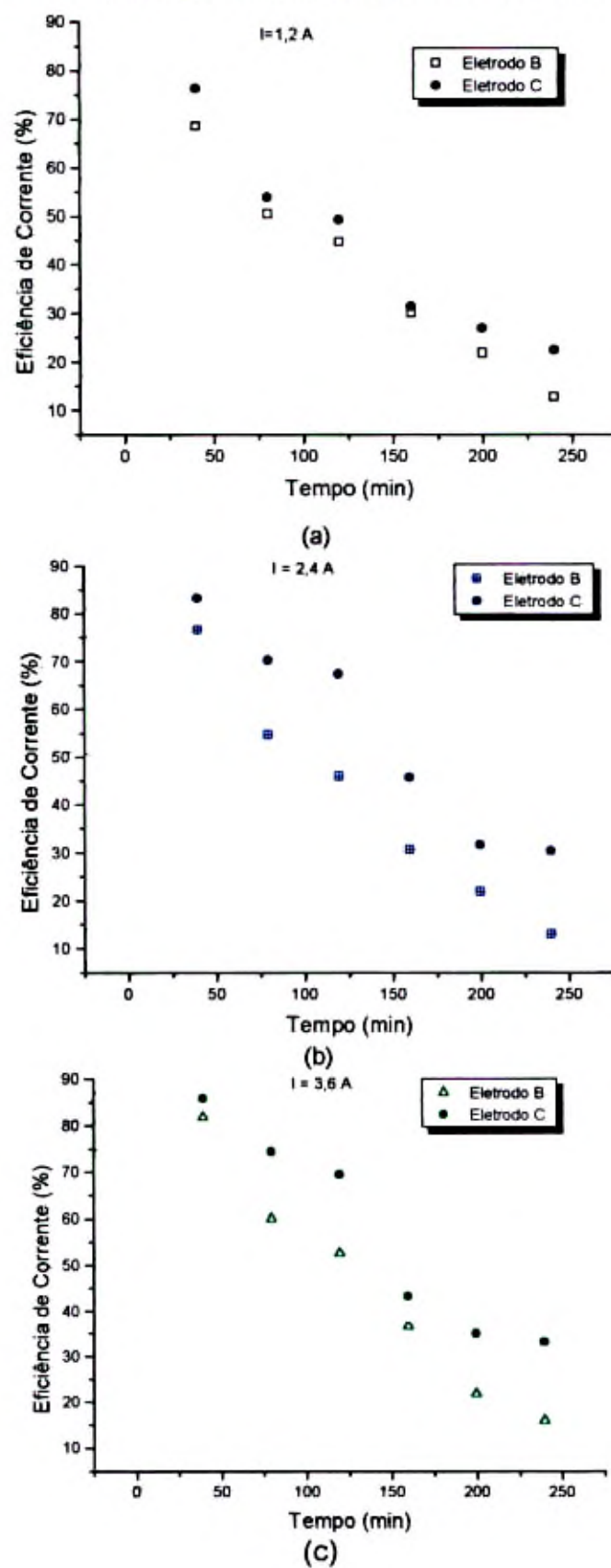
FIGURA 5.8 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE CONTRA O TEMPO PARA OS ELETRODOS B E C UTILIZANDO AS CONDIÇÕES DE CORRENTE DE 1,2 A 2,4 A E 3,6 A.



Para todos os casos, em todas as condições a eficiência decai acentuadamente com o tempo e consequentemente a redução de íons cobre.

A figura 5.8 a, b e c mostra o comportamento da eficiência de corrente para as mesmas condições de corrente aplicada ao leito para os diferentes tipos de eletrodos.

FIG. 5.9 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE CONTRA O TEMPO PARA OS ELETRODOS B E C PARA OS DIFERENTES VALORES DE CORRENTE APLICADA AO ELETRODO.

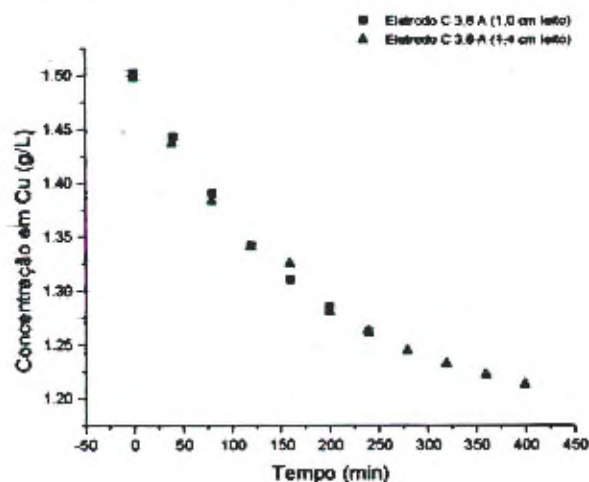


Altos valores da eficiência, acima de 70%, são obtidos até 1 hora de processamento como mostra as figuras 5.8 a, b e c. O que não fica claro é a razão do aumento da eficiência com o aumento da corrente já que há uma redução da concentração de íons cobre.

5.2.1 - ANÁLISE DO EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Durante todos os experimentos optou-se por não alterar a altura do leito de partículas. Uma vez que a condição inicial foi de leito com 1,0 cm, a medida que as deposições de cobre se realizavam a altura do leito sofreu variação considerável passando de 1,0 cm (leito fixo) para aproximadamente 1,4 cm (leito fixo). Para verificar se a altura do leito afetaria os parâmetros estudados foi realizada uma nova corrida de deposição para o eletrodo C com uma corrente de 3,6 A, uma vez que esta condição foi a última das seis realizada anteriormente e, conseqüentemente, a condição que mais poderia ter sido afetada pelo leito de maior altura. Todos os parâmetros das outras corridas experimentais foram mantidos. O gráfico apresentado na figura 5.10 mostra o comportamento do reator para as condições.

FIG. 5.10 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS COBRE UTILIZANDO-SE O ELETRODO C PARA A CONDIÇÃO DE CORRENTE DE 3,6 A.

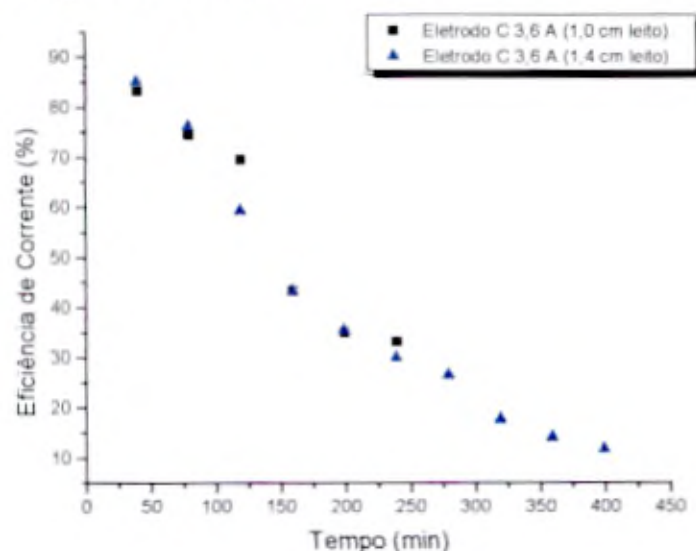


Como todos os gráficos anteriores foram obtidos durante uma eletrólise por 240 min optou-se por realizar uma eletrólise de 400 min para verificar o comportamento da curva de variação de concentração do cobre em função do tempo o que

pode também ser verificado na figura 5.8. Nota-se que não ocorreu influência significativa da altura do leito na variação da concentração dos íons cobre ou desempenho do reator.

A eficiência de corrente para as duas condições (240 min e 400 min de deposição) também foi analisada. Os resultados estão apresentados na figura 5.11.

FIGURA 5.11 - EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA EFICIÊNCIA DE CORRENTE UTILIZANDO-SE O ELETRODO C PARA A CONDIÇÃO DE CORRENTE DE 3,6 A.

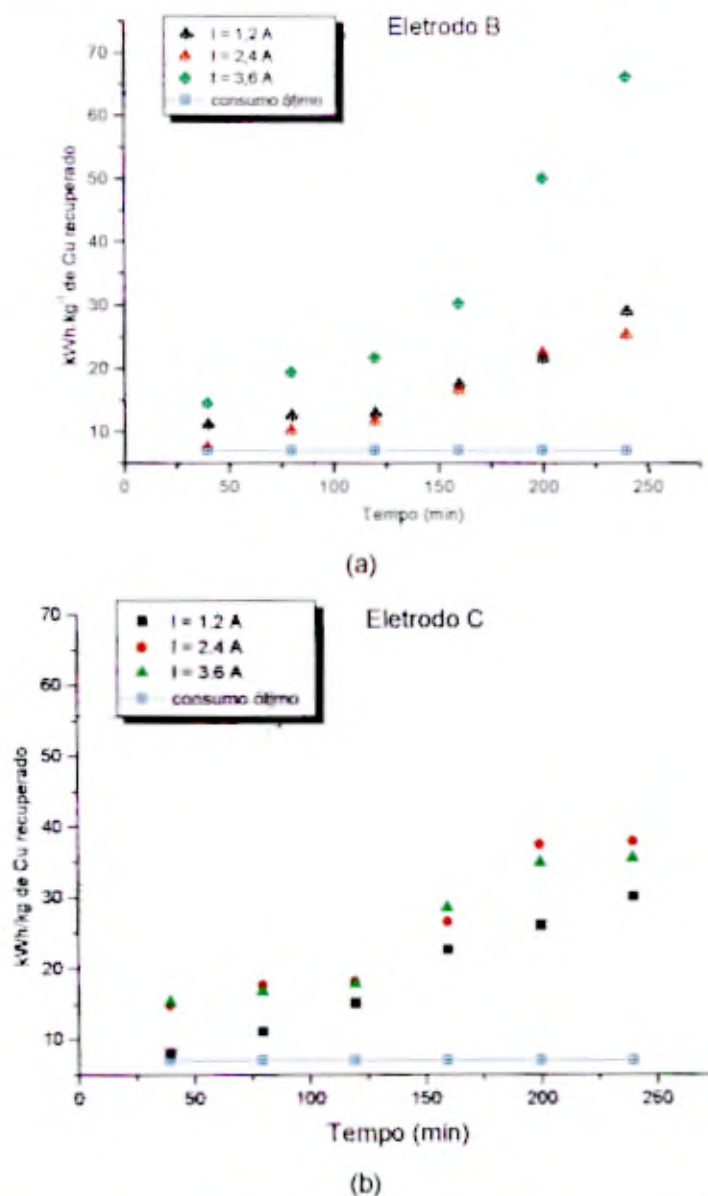


Da mesma forma não se verifica a influência da altura do leito particulado na eficiência de remoção.

5.3 – ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DO REATOR EM RELAÇÃO AO CONSUMO DE ENERGIA

O comportamento do reator em relação à massa de cobre depositado e em relação ao consumo de energia é mostrado na figura 5.12. Este gráfico mostra a massa de cobre recuperado em relação ao consumo de energia. A fim de se ter uma idéia do valor ótimo de consumo para este reator incluiu-se neste gráfico uma linha de referência em relação ao consumo energético ótimo para este reator segundo [GOODRIDGE (1976)].

FIGURA 5.12 - CONSUMO DE ENERGIA VERSUS TEMPO PARA OS ELETRODO B E C SOB AS CONDIÇÕES DE CORRENTE DE 1,2 A; 2,4 A e 3,6 A.



Os gráficos mostram que este tipo de reator consome mais energia a medida que o tempo de processo avança e que também está consumindo mais energia do que o valor ótimo. Pode-se ver também que para períodos além de 1 hora e meia o consumo de energia aumenta consideravelmente, principalmente quando a corrente aplicada ao reator é maior, o que é natural haja visto que o consumo de energia esta relacionada com a densidade de corrente aplicada. Também verifica-se que o aumento de área anódica propicia um maior consumo de energia. Estes efeitos negati-

vos podem ser melhorados diminuindo-se a distância entre cátodo e ânodo, haja visto que diminui-se a queda ôhmica da solução.

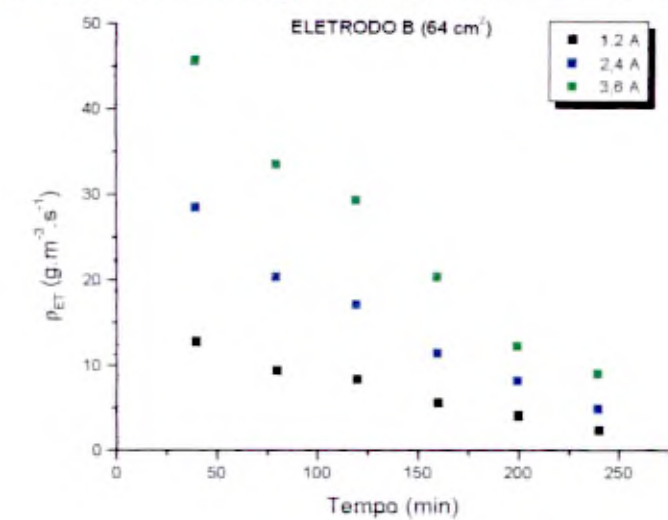
Uma observação que precisa ser comentada é que o consumo de energia aqui discutido está relacionada apenas ao consumo de energia da fonte. Não foi considerado o consumo de energia da bomba. Entretanto, pode-se considerar que o valor do consumo de energia da bomba é uma constante a ser somada ao valor do consumo energético da fonte.

5.4 – ANÁLISE DO RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO (ρ_{ET}) DO REATOR

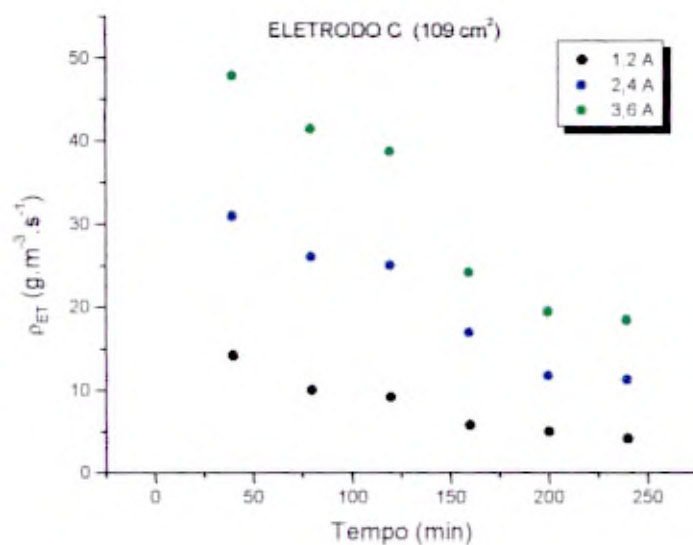
Os gráficos mostrados na figura 5.13 a e b mostram o comportamento do reator em relação ao rendimento espaço tempo.

Verifica-se que para o ânodo de maior área e para a condição de maior corrente aplicada ao leito, o rendimento espaço tempo é maior. Este comportamento é esperado uma vez que o rendimento espaço tempo está relacionado com a eficiência do processo, ver equação 2.11. O motivo de se utilizar a referida equação e não a equação 2.13 ou 2.14, se deve ao fato de não poder afirmar que o sistema está operando sob transferência de massa e consequentemente sobre i_{lim} . Para obter informações sobre quais condições o sistema estava operando haveria a necessidade da realização de outros experimentos sob outras condições o que fugiria ao objetivo deste Trabalho.

FIGURA 5.13 - RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO PARA O REATOR UTILIZADO.



(a)



(b)

NOTA: Considerando uma área específica de 1,61 m⁻¹ e densidade de corrente em relação a área total de partículas.

CAPÍTULO 6

“O primeiro homem que vociferou uma maldição em vez de empunhar uma arma contra seu adversário foi o descobridor da civilização”.

Sigmund Freud (1856-1939) Psicanalista austríaco.

“Mestre não é aquele que sempre ensina, mas quem de repente aprende”.

João Guimarães Rosa (1908-1937) Escritor Brasileiro.

6 - CONCLUSÕES

6.1 - DISTRIBUIÇÃO DO SOBREPOTENCIAL

As análises da distribuição dos sobrepotenciais permite afirmar que o aumento da área anódica em reatores eletroquímicos de leito fluidizado provoca um significativo aumento da área de reação de redução do íon cobre, provocado pela penetração do campo elétrico no interior do leito particulado, evidenciado pelas fig. 5.3 (a) e (b) que um aumento de área provoca uma variação de até 100 % comparativamente com o eletrodo de área menor. Para maiores correntes aplicadas não se verificou alteração na região de redução do íon cobre, ficando em torno de 30 %. O que pareceu ser este um valor limitante para as condições de corrente aplicadas.

6.2 - EFICIÊNCIA DE CORRENTE

O aumento na região com sobrepotenciais mais negativos propicia condições termodinâmicas favoráveis à redução do cobre, mas, não significa que toda corrente aplicada ao eletrodo é utilizada para realizar a reação de redução. Os gráficos de variação da concentração com o tempo (fig. 5.5) mostram que para maiores valores de corrente aplicada tem-se uma maior taxa de redução do íon cobre e que o aumento da área anódica propicia um considerável decaimento da concentração deste íon. Pode-se também calcular a taxa com que a concentração do íon cobre é diminuída por área de secção transversal do reator. O valor obtido neste caso foi de $9,72 \times 10^{-7} \text{ g.}\epsilon^1.\text{cm}^{-2}$.

6.3 - CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético obtido é considerado alto, que foi de aproximadamente 15 kWh.kg^{-1} de cobre removido, para a condição de menor consumo energético, ou seja eletrodo B e corrente de 2,4 A.

Comparando-se um reator operando em escala comercial que consome na faixa de $7,0 \text{ kWh.kg}^{-1}$ de cobre recuperado [GOODRIDGE (1976)], este estudo mostrou grande consumo de energia para a mesma massa de cobre removido, mas deve

ser levado em consideração que este tipo de reator é mais utilizado para aplicações em escala laboratorial [PLETCHER (1992) e RAJESHWAR (1994)].

De acordo com a fig. 5.12 (a) e (b) pode-se verificar qual condição de operação é melhor indicada para gerar a melhor eficiência de corrente para o menor consumo de energia. Desta forma, é possível diminuir custos em reatores operando em escala comercial. Para o caso estudado a condição de operação que satisfaz estas condições foi a de operar com eletrodos de área menor e densidades de corrente intermediárias.

6.4 - RENDIMENTO ESPAÇO TEMPO

A análise das figuras 5.13 indica que o aumento da área anódica favorece um aumento no rendimento espaço tempo (ρ_{ET}) do reator. Este parâmetro é muito importante no projeto de reatores eletroquímicos, uma vez que pode-se indicar relações quantitativas entre volume de eletrólito que reage num determinado período de tempo, bem como dimensionar a massa de material recuperado por volume de reator por tempo de operação.

CAPÍTULO 7

“O primeiro homem que vociferou uma maldição em vez de empunhar uma arma contra seu adversário foi o descobridor da civilização .”

Sigmund Freud (1856-1939) Psicanalista austríaco.

“Mestre não é quem sempre ensina, mas quem de repente aprende.”

João Guimarães Rosa (1908-1937) Escritor Brasileiro.

7 - SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se:

- Promover um estudo mais detalhado de um reator operando sob condições hidrodinâmicas e eletroquímicas ideais e com área geométrica anódica menor, igual e maior que a área catódica.
- Fazer um estudo com vários reatores operando em série sob as mesmas condições hidrodinâmicas e diferentes condições de corrente e áreas anódicas.
- Realizar estudos para verificar qual a magnitude da corrente elétrica que efetivamente é aplicada ao processo de redução do íon cobre.
- Promover estudos que indiquem as melhores condições hidrodinâmicas e eletroquímicas para se projetar um reator em maior escala.
- Analisar a influência da temperatura na eficiência e no consumo energético do reator
- Análise da espessura do leito no rendimento espaço tempo (ρ_{ET}).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BACKHURST, J.R.; GOODRIDGE, F.; PLIMLEY, R.E.; FLEISCHMANN, M.. Some aspects of a fluidized zinc-oxygen electrode system. **Nature**, 221, 55-59,(1969).
- BARD, A. J.;FAULKNER, L. R.; *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Willey , chichester (1980).
- COEURET, F. The fluidized bed electrode for continuous recovery of metals. **Journal of Applied Electrochem**, 10, 687-696 (1980).
- COEURET, F., STORK, A. e HUTIN, D.. Le concept de l'electrode volumique disperse pour la Récupération Électrolytique. **Entropie**, 104, 57 (1982).
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA F-R- 20/86)
- FLETT, D.D.. The electrowinning of copper from solute copper sulphate solutions with a fluidized bed electrode. **Chem. and Ind.**,51, 300 (1971).
- FLEISHMANN, M. AND OLDFIELD, J.W.. Fluidized bed electrodes. Part II- the effective resistivity of the discontinuous metal phase. **Journal of Electroanal. Chem**, 29, 231-240, (1971).
- GERMAIN, S. e GOODRIDGE, F.. Copper deposition in a fluidized bed cell. **Electrochem. Acta**, 21 545-550, (1976).
- GOODRIDGE, F. e SCOTT, K. *Electrochemical Process Engineering, A Guide to the design of Electrolytic Plant*. Plenum Press, N. Y and London (1995)
- HADZISMAJLOVIC, DZ. E.; POPOV, K.I. e PAVLOVIC, M.G. The visualization of the electrochemical behavior of metal particles in spouted, fluidized and packed beds, **Powder Technology**, 86, 145-148 (1996).
- HIDDLESTON, J.N. E DOUGLAS A.F. **Nature**, 218, No 5141 601 – 602 (1968)
- HIDDLESTON, J.N. E DOUGLAS A.F.. Current /Potential relationships and potential distribution in fluidized bed electrodes. **Electrochem Acta**, 15, 431- 443, (1970).
- HUTIN, D. e COEURET, F.. **Electrochimica acta**, 22, 93 (1977).
- HUTIN, D. e COEURET, F. **Journal of Appl. electrochem**, 7, 463-471 (1977).
- HRUSSANOVA, A.; MIRKOVA; DOBREV, Ts.. Anodic Behavior of Pb-Co₃C₄ composite coating in copper electrowinning. **Hidrometalurgy**, 60, 199-213 (2001).

- IVANOV, I.; STEFANOV Y.; NONCHEVA, Z.; PETROVA, M.; DOBREV, TS.; MI-RKOVA, L.; VERMEERSCH, R. e DEMAEREL, J.P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy. Part I, **hydrometallurgy**, 57, 109-124 (2001).
- IVANOV, I.; STEFANOV Y.; NONCHEVA, Z.; PETROVA, M.; DOBREV, TS.; MI-RKOVA, L.; VERMEERSCH, R. e DEMAEREL, J.P. Insoluble anodes used in hydrometallurgy. Part II, **hydrometallurgy**, 57, 125-139 (2001).
- KREYSA, G.; PIONTECK, S. e HEITZ, E.. *Comparative investigations of packed and fluidized bed electrodes with non-conducting particles*. **Journal of Appl. Electrochem.**, 5, 305-312, (1975).
- LEE, J. K.; CHUN H. S.; SHEMILT L. W.. Overpotential distribution for monopolar fluidized bed electrodes. **Journal of chem. eng. of Japan**, Vol 2, N° 1 (1995)
- LEGOFF, P., VERGNES, F., COEURET F. e BORDET, J.. Applications Of Fluidised Beds in Electrochemistry. **Industrial and Engineering Chemistry**, 61, 8-17 (1969).
- PETROVA, M.; STEFANOV, Y.; NONCHEVA Z.; DOBREV TS. e RASHKOV, P.N.. Electrochemical behavior of lead alloys as anodes i zinc electrowinnig, **British Corrosion Journal**, Vol 34, No 3 198-200 (1999).
- PLETCHER, D. e WALSH, F. C.. *Industrial Electroqchemistry*, 2° edition. Blackie Academic and Professional. London (1990).
- PLETCHER, D. e WEINBERG, N.. The Green potential of electrochemistry (part 1 The fundamentals). **Chemical Engineering**, august 1992 p.102
- PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H.A.; GUBULIN, J.C. Distribuição de sobrepotenciais em eletrodo de leito fluidizado. In: XXI ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, Ouro Preto. Anais... Ouro Preto, 1993, 103-113.
- PONTE, M. J. J. S. Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodo de leito particulado. São Carlos, UFSCar, 1998 216 p (Tese de doutorado)
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G.; SWAIN, G. M.. Electrochemistry and environment. **Journal of appl. Electrochem**, 24, 1077-1091 (1994).
- SABACKY, B. J. e EVANS, J. W.. Electrodeposition of Metals in Fluidized Bed Electrodes Part II. **Journal of electrochem. Soc.**, 126, 1180 –1187, (1979).
- SHVAB, N.A.; GORODDYSKII, A.V. AND KASDOBIN, K.A. Mass transport to fluidi-zed bed electrodes. **Électrokhimiya**, vol 2, No 2 147-151 (1986)

- VATISTAS, N. , BORTOLOZZI M.. A three-dimensional current feeder for fluidized bed electrodes, *J. of Appl. electrochem*, 20, 951-954 (1990)
- WILKINSON, J. A. E. electrolytic recovery of metal values using the fluidized electrodes. *Trans. Int. Metal finishing*, 49, 16, (1971) .
- ZIEGLER, D. P.; DUBROWSKY M. e EVANS, J.W.. A preliminary investigation of some anodes for use in fluidized-bed electrodeposition of metals. *J. of Appl. Electrochem*, 11, 625-637, (1981).